

**Änderung des Magnetwiderstandes von
ferromagnetischem Nickel durch
Einlagerung von Wasserstoff in hohen Konzentrationen**

Max Becker

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551923_0044

Änderung des Magnetwiderstandes von ferromagnetischem Nickel
durch Einlagerung von Wasserstoff in hohen Konzentrationen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

von

Max Becker

München, den 31. 1. 1975



1. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Stierstadt

2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Faessler

Tag der mündlichen Prüfung: 23. 5. 1975

Herrn

Dr. H.J. Bauer

danke ich für Anregung und Betreuung der Arbeit

und den Herren Professoren

Dr. A. Faessler und Dr. J. Brandmüller

für die Überlassung eines Arbeitsplatzes an ihren Lehrstühlen.

Zusammenfassung

Durch Einlagerung von Wasserstoff kann ferromagnetisches Nickel in die nichtferromagnetische metallische Hydridphase $\text{NiH}_{0,7...1,0}$ (NiH_β) umgewandelt werden. Von besonderem Interesse ist das Problem, ob in NiH_β die Elektronen der beiden Komponenten gemeinsame Bänder bilden und wie in diesem Fall die Bandstruktur aussieht. Die bei vielen Legierungen bewährte Vorstellung, daß die Bänder des Nickels unverändert bestehen bleiben und sich nur eine andere Besetzung gemäß der Gesamtzahl der Elektronen einstellt (rigid band model), wird auch auf das Hydrid angewandt. Für ihre Gültigkeit sprechen folgende experimentelle Ergebnisse: das Verschwinden der spontanen Magnetisierung, die Erniedrigung des phononischen Anteils des elektrischen Widerstandes, die Erhöhung der Thermospannung bis fast zu positiven Werten und die Beseitigung der Stufe in der Röntgen-K-Absorptionskante. Scheinbar nicht im Einklang mit diesem einfachen Bandfüllungsmodell ist die Änderung der elektronischen spezifischen Wärme, dazu ergab die Messung der Hallkonstante einen viel kleineren Wert als erwartet. Es fehlten zur Ergänzung noch Untersuchungen zum Verhalten des Magnetwiderstandes.

Für diese Messungen wurde eine Apparatur entwickelt, die bei einer Temperaturkonstanz von 10^{-2} K im Bereich von 77 K bis 240 K ein Auflösungsvermögen von 10^{-5} für Änderungen des elektrischen Widerstandes besaß. Damit konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden, daß NiH_β bis zu den höchsten Temperaturen, bei denen es noch stabil ist, im Gegensatz zu Ni keinen negativen Magnetwiderstand besitzt. Darüber hinaus

war eine quadratische Widerstandserhöhung mit wachsendem Magnetfeld zu erkennen.

Zur Erklärung herangezogene neueste Bandstrukturberechnungen für Ni ergaben, daß die bisher zur Interpretation der Experimente benutzte qualitative Mottsche Vorstellung eines schmalen d-Band-Komplexes und ihn überlappenden breiten sp-Bändern, wobei die Fermigrenze durch beide verläuft, noch gültig ist. Ebenso wurde das Modell des Ferromagnetismus von Slater, nach dem durch die Austauschwechselwirkung die d-artigen Zustände in der Weise aufgespalten werden, daß sie für die eine Spinrichtung vollständig unter der Fermigrenze liegen und eine der spontanen Magnetisierung entsprechende Anzahl für die andere Spinrichtung sich darüber befindet, bestätigt. Bei Einbau von zusätzlichen Elektronen kann angenommen werden, daß zunächst die beiden d-Bandkomplexe für die verschiedenen Spinrichtungen bis zur Deckung gegeneinander verschoben werden und dann nur noch das Fermi-niveau erhöht wird. Die einzige bisher vorliegende Bandstrukturberechnung für NiH_2 ergab zwar im unteren Teil des sp-Bandes eine mit dieser einfachen Vorstellung nicht vorherzusagende Lücke, das Ergebnis stimmt mit ihr aber in der durch elektrische, magnetische und kalorische Messungen allein betroffenen Umgebung der Fermigrenze gut überein. Im Einklang damit beweist das Verschwinden des negativen Magnetwiderstandes die Auffüllung aller freien d-Zustände und die mit dieser verbundene Erniedrigung der Zustandsdichte an der Fermigrenze, wobei die nach den bisherigen Messungen der Magnetisierung und des elektrischen Widerstandes verbliebenen Unsicherheiten als beseitigt angesehen werden können.

nen. Der Widerspruch zum Ergebnis für die elektronische spezifische Wärme löst sich, wenn man zu seiner Interpretation die Spinaufspaltung im ferromagnetischen Nickel berücksichtigt.

Im Gegensatz zum rigid band model scheint aus einem unerwartet großen positiven Magnetwiderstand von NiH_p wie aus der kleinen Hallkonstante eine stärkere Anisotropie der Fermioberfläche als für das vergleichbare Metall Cu zu folgen. Für beide Tatsachen gibt es jedoch auch andere Erklärungen, von denen die einer Abweichung von der Kohlerschen Regel wegen der hohen Leerstellenkonzentration im Wasserstoffuntergitter am plausibelsten ist.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Die hochkonzentrierte Hydridphase des Nickels	1
1.2. Die Theorie von Mott über Bandstruktur und Streumechanismus der Elektronen der Übergangsmetalle und ihrer Legierungen	4
1.3. Literaturübersicht der bisher durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur Bandstruktur von NiH_β	10
1.3.1. Magnetische Eigenschaften	10
1.3.2. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes	11
1.3.3. Röntgenabsorptionsspektrum	13
1.3.4. Thermospannung	14
1.3.5. Spezifische Wärme der Elektronen	16
1.3.6. Hall-Effekt	18
1.4. Ziel der vorliegenden Arbeit	21
2. Die Änderung des elektrischen Widerstandes durch magnetische Felder	23
2.1. Phänomenologische Beschreibung	23
2.2. Bewegung und Streuung von Leitungselektronen im Magnetfeld	26
2.3. Magnetwiderstand von ferromagnetischen Leitern	31
2.4. Temperaturabhängigkeit des Magnetwiderstandes von Nickel	35

3. Experimentelles	38
3.1. Die Anforderungen an die Meßapparatur	38
3.2. Die Meßanordnung	40
3.3. Der Kryostat	42
3.4. Die Präparation der Proben	45
4. Meßergebnisse	49
4.1. Magnetwiderstand von Ni und NiH_β im Vergleich	49
4.2. Genauere Analyse des Magnetwiderstandes von NiH_β	53
4.3. Bemerkungen zu den Ergebnissen mit einkristallinen Folien	56
5. Diskussion	59
5.1. Bandstruktur, Fermioberfläche und Zustandsdichte von Nickel	59
5.2. Zu erwartende Änderungen der Bandstruktur von Nickel bei Einlagerung von Wasserstoff	64
5.3. Folgerungen aus dem Verschwinden des negativen Magnetwiderstandes	69
5.4. Deutung der Größe des positiven Magnetwiderstandes von NiH_β	72
Quellenangaben	77
Danksagung	81
Lebenslauf	82

1. Einleitung

1.1. Die hochkonzentrierte Hydridphase des Nickels

Nahezu alle Elemente gehen mit Wasserstoff eine Verbindung ein. Eine Übersicht der dabei gebildeten Hydride erhält man durch eine (stark vereinfachte) Einteilung in drei Hauptgruppen nach dem Bindungstyp: salzartig oder ionisch (Alkali- und Erdalkalimetalle), kovalent oder flüchtig (Borgruppe bis Halogene) und metallisch (Übergangsmetalle) [1]. Die Hydride der dritten Gruppe zeigen im allgemeinen metallische Eigenschaften im üblichen Sinne: metallischen Glanz, hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit. Oft unterscheidet sich das Hydrid rein äußerlich nicht vom Grundmetall außer durch eine größere Brüchigkeit.

Man könnte die metallischen Hydride als feste Lösungen von Wasserstoff in den Übergangsmetallen ansehen. Dafür spricht, daß das Atomzahlverhältnis bei ihnen nichtstöchiometrisch und in gewissen Grenzen variabel ist. Andererseits geschieht die Wasserstoffaufnahme oft unter Änderung der Gitterstruktur oder ist, wo diese erhalten bleibt, mit einer diskontinuierlichen Änderung (meist Vergrößerung) der Gitterkonstante verbunden. Auch aus einem konstanten Gleichgewichtsdruck des Wasserstoffs bei verschiedener Zusammensetzung des Hydrids muß man auf eine chemische Bindung schließen. Viele Gründe sprechen dafür, daß dies eine metallische Bindung folgender Art ist: Die Wasserstoffatome werden positiv ionisiert, wobei die Elektronen unter Auffüllung der d-Löcher des Wirtsmetalls mit diesem gemeinsame Bänder bilden und die Protonen Plätze im Zwischengitter einnehmen.

Unter allen Übergangsmetallen, die Wasserstoff in so hohen Konzentrationen aufnehmen können, daß die Zahl der Wasserstoffatome mit der der Metallatome vergleichbar wird, ist Nickel das einzige ferromagnetische. Die Darstellung dieser hochkonzentrierten Hydridphase des Nickels (β -Phase, im folgenden mit NiH_β bezeichnet) gelang Baranowski und Smialowski [2] zu einer Zeit, als die meisten anderen Metallhydride bereits bekannt waren. Wenig später fanden Bauer und Schmidbauer, daß die spontane Magnetisierung des Nickels mit wachsendem Wasserstoffgehalt praktisch bis auf Null abnimmt [3].

Die Wasserstoffaufnahme erfolgt ohne Änderung der Gitterstruktur. Janko stellte durch Röntgenbeugung an Nickel mit verschiedenem Wasserstoffgehalt fest, daß dieses System nicht homogen ist, sondern in ihm zwei Phasen mit jeweils konstanter Wasserstoffkonzentration nebeneinander existieren [4]. Es sind dies die wasserstoffreiche Phase NiH_β und die schon länger bekannte wasserstoffarme Phase NiH_α . Für NiH_β ergab sich, daß dessen mittlere Gitterkonstante um mindestens 5,5 % größer ist als die von Ni, später konnte auch für NiH_α eine (allerdings geringfügige) Erhöhung nachgewiesen werden [5]. Wollan, Cable und Koehler folgerten aus ihren Neutronenbeugungsmessungen, daß die Wasserstoffatome auf Oktaederplätzen des kubisch-flächenzentrierten Nickelgitters sitzen [6].

Die Wasserstoffkonzentration in NiH_α ist zwischen 0 und etwa 3 at % kontinuierlich veränderlich [5]. Es handelt sich um eine Diffusionsphase, in der der Wasserstoff große Beweglichkeit im Gitter besitzt. Eine Bindung kommt offenbar erst

zustande, wenn genügend Elektronen aus den Atomen des Wasserstoffs vorhanden sind, um die 3d-Bänder des Nickels vollständig aufzufüllen. Dies folgt aus der Tatsache, daß ein Gehalt von mindestens 70 at % Wasserstoff zur Beseitigung des Ferromagnetismus notwendig ist, was ungefähr mit der Zahl der d-Löcher (0,6 pro Nickelatom) übereinstimmt ([3], s.a. 1.3.1). Oberhalb dieser Minimalkonzentration ist auch in NiH_p der Wasserstoffgehalt kontinuierlich veränderlich [5], die bei Besetzung aller Oktaederplätze mögliche Konzentration von 100 at % kann experimentell fast erreicht werden [7].

Die Herstellung des in dieser Arbeit untersuchten NiH_p erfolgte durch elektrolytische Abscheidung von Wasserstoff an einer Nickelkathode unter Mitwirkung eines speziellen Katalysators [2]. Gasförmiger Wasserstoff dringt mit der erforderlichen Konzentration erst bei einem Druck von 6 bis 8 kBar in das Metall ein [8]. Mit beiden Verfahren lassen sich Eindringtiefen bis zu 35 μm erzielen, das Hydrid steht also für experimentelle Untersuchungen in Form von Folien entsprechender Dicke zur Verfügung. Wegen seiner Instabilität können damit erst unterhalb von etwa 240 K Messungen mit größerem Zeitbedarf durchgeführt werden.

1.2. Die Theorie von Mott über Bandstruktur und Streumechanismus der Elektronen der Übergangsmetalle und ihrer Legierungen

Da sich diese Arbeit ausschließlich mit den Veränderungen befaßt, die das System der Elektronen des Nickels durch den eingebauten Wasserstoff erfährt, werden im nächsten Abschnitt alle bisher durchgeführten experimentellen Untersuchungen angegeben, deren Ergebnisse die Elektronenstruktur von NiH_p betreffen. Sie nehmen alle Bezug auf eine Theorie der Übergangsmetalle und ihrer Legierungen, die bereits in den dreißiger Jahren von Mott entwickelt wurde [9, 10, 11, 12] und mit der man ihre Eigenschaften grundsätzlich verstehen kann. Sie soll daher unter besonderer Berücksichtigung des Nickels kurz skizziert werden.

Das freie Nickelatom hat im Grundzustand die Konfiguration $3d^8 4s^2$, wobei die Energie der 4s-Elektronen niedriger als die der 3d-Elektronen ist. Die Gesamtenergie liegt für die angeregten Zustände $3d^9 4s^1$ und $3d^{10} 4s^0$ um nicht mehr als 1,5 eV höher als die des Grundzustandes, was im Vergleich zur Kohäsionsenergie des Kristalls von 4 eV wenig ist. Die tatsächlich im Nickelmetall vorhandene Konfiguration $3d^{9,4} 4s^{0,6}$ mit nichtganzen Besetzungszahlen ergibt sich daher durch Mischung dieser drei Zustände. Dabei entsprechen den scharfen Energieniveaus des freien Atoms im Festkörper mehr oder weniger breite Bänder. Die Wellenfunktionen der 4s-Elektronen benachbarter Atome überlappen sich sehr stark (langgestreckte Ellipsenbahnen im freien Atom), so daß ein breites 4s-Band geringer Zustandsdichte entsteht. Das 3d-Band ist dagegen schmal und besitzt eine hohe Zustandsdich-

te, da die atomaren Wellenfunktionen sich nur schwach überlappen. Es liegt ganz innerhalb des 4s-Bandes, die Fermi-

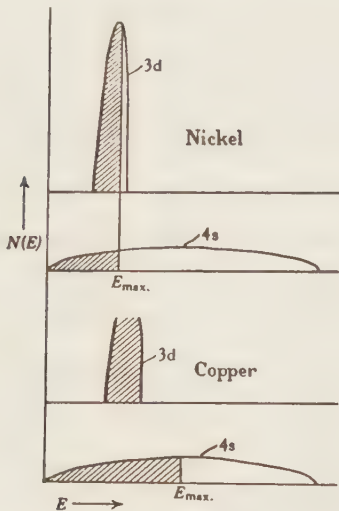


Abb. 1

Zustandsdichte eines Übergangsmetalls (Ni) im Vergleich zu der eines Edelmetalls (Cu) (aus [9])

grenze verläuft also in beiden. Diese Verhältnisse sind in Abb. 1 qualitativ dargestellt. Die rechte Flanke der Bänder ist als parabolisch angenommen [13]. Zum Vergleich ist die Bandstruktur von Kupfer angegeben, dessen Zustandsdichtekurve mit der des Nickels annähernd übereinstimmt, so daß durch das zusätzliche Elektron pro Atom die Fermigrenze über der höchsten Energie des 3d-Bandes im 4s-Band liegt.

Da im Nickel beide Bänder nicht voll sind, sollte jedes von ihnen zur Leitfähigkeit

beitragen, und zwar das 4s-Band mit 0,6 Elektronen und das 3d-Band mit 0,6 Löchern. Die effektive Masse der d-Löcher ist aber sehr viel größer als die der s-Elektronen, da die d-Elektronen wegen der schwachen Überlappung ihrer Wellenfunktionen nur eine geringe Wahrscheinlichkeit besitzen, von einem Atom zum benachbarten überzuwechseln. Daher wird der Strom im wesentlichen von den s-Elektronen getragen.

Der relativ hohe Widerstand der Übergangsmetalle hat nach Mott seine Ursache darin, daß bei ihnen neben der Streuung

von Leitungselektronen in unbesetzte s-Zustände (deren Häufigkeit gering ist, wie aus der guten Leitfähigkeit der Edelmetalle folgt) noch die in das d-Band möglich ist. Quantitativ ist die Streuwahrscheinlichkeit proportional zur Zustandsdichte $N(E)$ an der Fermigrenze E_F . Durch deren Lage in dem schmalen hohen 3d-Band hat $N(E_F)$ für die Übergangsmetalle einen sehr großen Wert.

In einem paramagnetischen Übergangsmetall wird die s-d-Streuung nicht durch die Spinrichtung des zu streuenden

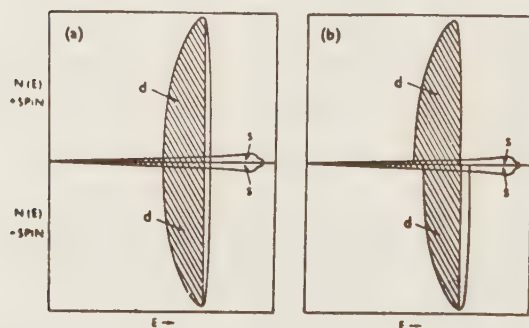


Abb. 2

Zustandsdichten eines paramagnetischen Übergangsmetalls (a) und von ferromagnetischem Nickel (b) für die verschiedenen Spinrichtungen (aus [14])

Leitungselektrons eingeschränkt, da die Zahl der unbesetzten Plätze im 3d-Band für beide Spinrichtungen gleich ist. Dagegen sind im ferromagnetischen Nickel am absoluten Nullpunkt alle Zustände mit dem Spin parallel zur spontanen Magnetisierung besetzt.

Nach dem Modell des Ferromagnetismus von Slater [15] senkt die Austauschwechselwirkung die Energie dieser Zustände ab, so daß man das 3d-Band in zwei gegeneinander verschobene Halbbänder aufspalten muß,

von denen das tiefer gelegene Majoritätsspinband voll ist und das höher gelegene Minoritätsspinband alle 0,6 Löcher pro Atom enthält (Abb. 2).

Die Spins der Leitungselektronen sind auf beide Richtungen gleichmäßig verteilt. Bei der maximalen Magnetisierung kann also nur die eine Hälfte von ihnen in das 3d-Band gestreut werden, wobei die Wahrscheinlichkeit, daß ein Spin während des Streuvorgangs umklappt, als vernachlässigbar klein angenommen ist. Der Widerstand des ferromagnetischen Nickels muß daher kleiner sein als der eines (hypothetischen) paramagnetischen Nickels.

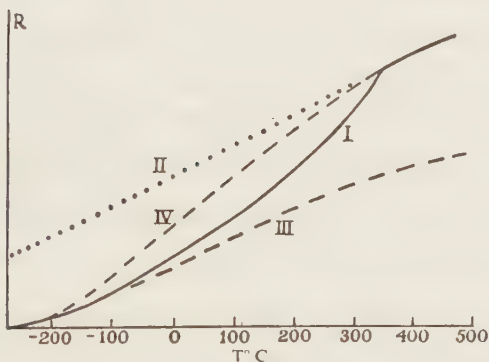


Abb. 3

Widerstand von Nickel in Abhängigkeit von der Temperatur:

I: gemessene Kurve, (II: lineare Extrapolation des Teils oberhalb des Curiepunkts), III, IV: nach der Theorie zu erwartende Kurven für maximale bzw. verschwindende Magnetisierung (aus [10])

Die sich nach dieser Theorie für die maximale Magnetisierung ergebende Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes ist in Abb. 3 im Vergleich zu der für die Magnetisierung Null dargestellt (Kurven III und IV). In Wirklichkeit nimmt die spontane Magnetisierung

von ihrem Maximalwert am absoluten Nullpunkt mit steigender Temperatur bis auf Null am Curiepunkt ab. Die tatsächlich für Nickel gemessene Kurve I verläuft dementsprechend zwischen den Kurven III und IV.

Die Widerstandserniedrigung durch die spontane Magnetisierung wiesen Gerlach und Mitarbeiter durch Vergleich von Kurve I für Nickel mit der oberhalb von dessen Curiepunkt angepaßten für (paramagnetisches) Palladium, womit auf den Bereich unterhalb desselben extrapoliert wurde, experimentell nach [16].

Man kann die Wirkung der Spinausrichtung auf den Widerstand aber auch direkt zeigen, wenn man die Magnetisierung von Nickel durch ein starkes äußeres Feld über die spontane erhöht. Beobachtet wird eine lineare Widerstandsabnahme mit wachsender Feldstärke [17, 18]. In Abb. 3 bedeutet dies, daß Kurve I nach unten in Richtung auf Kurve III verschoben wird. - Dieser Effekt ist die experimentelle Grundlage der vorliegenden Arbeit.

Wird zu Nickel ein anderes Metall zulegiert, so ist es am einfachsten anzunehmen, daß in der Legierung die Bänder des Nickels unverändert bestehen bleiben und nur ihre Besetzung sich gemäß der Elektronenzahl des Legierungspartners ändert (rigid band model). Am besten sollte dieses einfache Modell von der Legierung NiCu erfüllt werden, weil sie eine lückenlose Mischkristallreihe bildet und sich die auf Nickelplätzen befindlichen Atomrümpfe des Kupfers von denen des Nickels nur wenig unterscheiden, so daß das Gitterpotential annähernd gleich bleibt. Das Kupferatom hat ein Elektron mehr als das Nickelatom. Diese Elektronen gehen bevorzugt

in leere Zustände hoher Dichte, sie füllen also hauptsächlich das 3d-Band auf. Experimentell wird dies durch die Messungen von Alder bestätigt [19], der bis zu einem Cu-Gehalt von 40 at % eine lineare Abnahme des maximalen magnetischen Moments mit der Konzentration fand, wobei die extrapolierte Gerade bei etwa 60 % die Nulllinie schneidet.

Es lag nahe, das rigid band model auch auf die Einlagerung von Wasserstoff in Übergangsmetalle anzuwenden, und bereits Mott hat dies für die damals bekannte Verbindung Palladiumhydrid getan [9]. Dafür spricht die bis auf die vergrößerte Gitterkonstante unveränderte Gitterstruktur des Grundmetalls. Andererseits ist zu fragen, inwieweit die auf Zwischengitterplätzen sitzenden Protonen in NiH_p das Potential des Nickelgitters verändert haben. Da diese Frage von der Theorie her noch nicht endgültig beantwortet wurde, muß man die Ergebnisse der Experimente daraufhin prüfen, ob sie das rigid band model bestätigen oder nicht.

1.3. Literaturübersicht der bisher durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur Bandstruktur von NiH_β

1.3.1. Magnetische Eigenschaften

Wie bereits in 1.1 erwähnt, ist NiH_β nicht ferromagnetisch. Bauer und Schmidbauer, die diese Eigenschaft zuerst nachwiesen, fanden eine dem Wasserstoffgehalt proportionale Abnahme der Sättigungsmagnetisierung von Nickel [3] ganz analog zu dem Verhalten der Legierung NiCu . Im Gegensatz zu dieser handelt es sich aber hier nicht um eine sukzessive Auffüllung des d-Bandes von Nickel durch Wasserstoffelektroden, sondern beim Eindringen des Wasserstoffs wächst die hochkonzentrierte Phase NiH_β auf Kosten des noch wasserstofffreien Nickels (oder, falls bereits vorhanden, der sich davon magnetisch nur wenig unterscheidenden wasserstoffarmen Phase NiH_α), so daß die gemessene mittlere Magnetisierung der Probe ein Maß für die Menge des darin enthaltenen noch nicht in NiH_β umgewandelten ferromagnetischen Materials ist. Die minimale Wasserstoffkonzentration von homogenem NiH_β scheint bei 70 at % zu liegen. Sie ist in Wirklichkeit wahrscheinlich niedriger, da man zur Einlagerung des Wasserstoffs sowohl mit dem Elektrolyse- als auch mit dem Hochdruckverfahren an der Nickeloberfläche eine Protonenkonzentration anbieten muß, die höher als die minimale Gleichgewichtskonzentration ist, wodurch man immer eine "Überbeladung" bekommt [5]. Nach neuesten Messungen ist das maximale magnetische Moment des Nickels $0,62 \mu_B$ pro Atom [20], wovon nach Abzug des Bahnmomentanteils ein Spinnmoment von $0,56 \mu_B$ bleibt, dessen Zahlwert gleich der Anzahl der d-Löcher ist. Nimmt man an, daß ein Zehntel der Wasserstoffelektroden von

dem überlappenden s-Band aufgenommen wird, so werden insgesamt 0,62 H-Atome pro Ni-Atom benötigt, damit das d-Band ganz gefüllt wird. Wenn also das rigid band model auch für NiH_β anwendbar sein soll, so dürfte das Hydrid bereits bei 62 at % Wasserstoffgehalt keine spontane Magnetisierung mehr aufweisen.

Bei gefülltem d-Band können zusätzliche Wasserstoffelektro-
nen nur noch in das s-Band gehen, bis bei der Konzentration 100 at % eine Besetzung wie beim Kupfer erreicht ist (s. Abb. 1). Oberhalb 62 at % müßte NiH_β diamagnetisch sein. Der Nachweis dieser Tatsache wäre eine weitere Bestätigung der Gültigkeit des rigid band-Modells. Bekanntlich wird sie für die Legierung NiCu angezweifelt [21], die z.B. bis zu einem Kupfergehalt von 97 at % paramagnetisch ist. Bei NiH_β stößt die Messung para- oder diamagnetischer Suszeptibilitäten auf große Schwierigkeiten, da die Verbindung instabil ist und sich nur mit relativ kleinen Probenquerschnitten herstellen läßt.

1.3.2. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes

Der elektrische Widerstand von NiH_β wurde von Bauer in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich zwischen 4 K und 273 K gemessen [22]. Zunächst ergab sich durch die Belastung eine erhebliche Vergrößerung des Restwiderstandes, die auf die mit dem nichtstöchiometrischen Atomzahlverhältnis verbundene Fehlordnung der Protonen zurückzuführen ist. Zieht man diesen Restwiderstand vom Gesamtwiderstand ab, so erkennt man, daß der verbleibende temperaturabhängige

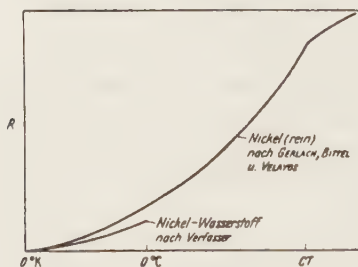


Abb. 4

Widerstand von Ni und NiH_β in Abhängigkeit von der Temperatur (aus [22]). Die Kurve für Ni ist identisch mit Kurve I in Abb. 3.

nung die Temperaturabhängigkeit im interessierenden Konzentrationsbereich von 50 bis 70 % Cu nahezu verschwindet (Konstantan).

Da NiH_β nicht ferromagnetisch ist, ist zu erwarten, daß die Kurve die sogenannte ferromagnetische Widerstandsanomalie des Nickels, d.h. die bis zu dem Knick am Curiepunkt vorhandene konvexe Krümmung zur Temperaturachse, nicht zeigt. Dies war wegen der Instabilität der Verbindung bei Temperaturen weit unter der Curietemperatur des Nickels nicht mit Sicherheit festzustellen. Eine äquivalente Aussage erhält man aber durch den Nachweis des Verschwindens der Widerstandserniedrigung durch ein starkes äußeres Magnetfeld, welcher in der vorliegenden Arbeit erbracht werden sollte (s. 1.4).

Anteil wesentlich kleiner als der von reinem Nickel ist (Abb. 4). Auch dies kann mit einer Füllung des d-Bandes durch Wasserstoffelektronen erklärt werden, da damit gemäß der Mott'schen Annahme die Zahl der s-d-Übergänge vermindert wird. Die Abnahme des phononischen Widerstandsanteils läßt sich an NiH_β viel besser nachweisen als an der Legierung NiCu, bei der durch den Einfluß der noch viel größeren Fehlordnung

1.3.3. Röntgenabsorptionsspektrum

Durch spektroskopische Messungen sind elektronische Zustandsdichten direkt zugänglich, während die elektrischen und magnetischen Methoden immer auf bestimmten hypothetischen Vorstellungen beruhen. So ist der Schluß von dem Verschwinden der spontanen Magnetisierung auf die Füllung des d-Bandes nicht eindeutig, da auch eine (allerdings quantitativ nicht faßbare) Abnahme der Austauschwechselwirkung durch die Vergrößerung der Gitterkonstante zu diesem Ergebnis führen könnte.

Von Faessler und Schmid wurden daher die Röntgen-K-Absorptionsspektren von Ni und NiH_2 aufgenommen [23]. Sie entstehen durch Anheben von Elektronen aus dem K-Niveau in die unbesetzten Zustände des Energiebändersystems. Die Absorp-

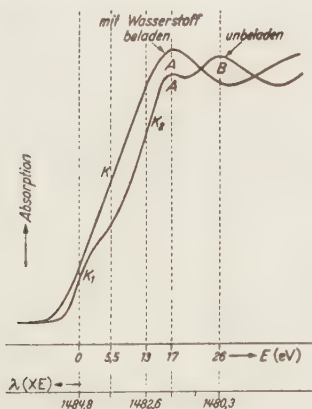


Abb. 5

Hauptabsorptionssprung des Ni K-Absorptionsspektrums von Ni und NiH_2 (aus [23])

tion von Photonen setzt ein, wenn deren Energie ausreicht, um die Elektronen über die Fermigrenze zu heben. Das Ergebnis ist in Abb. 5 dargestellt. Interessant ist vor allem die Struktur der Kanten. Bei Ni folgt auf den steilen Anstieg K_1 eine Stufe, weil hier die höchste Energie des 3d-Bandes erreicht ist und die Zustandsdichte oberhalb zunächst geringer wird (die Kante K_2 entspricht Übergängen in das 4p-Band). Für

NiH_β fehlt diese Stufe, was durch das Ausbleiben von Übergängen in das $3d$ -Band wegen dessen Auffüllung gedeutet wird.

Die Wendepunkte in den Kanten entsprechen den Fermi-niveaus. Obwohl die Kante K von NiH_β bei niedrigerer Energie ihren Anstieg beginnt als K_1 von Ni , kann also aus der Lage der Wendepunkte geschlossen werden, daß die Wasserstoffbeladung die Fermienergie erhöht hat, wie es nach dem rigid band model zu erwarten ist (s. Abb. 1).

1.3.4. Thermospannung

Der thermoelektrische Effekt besteht darin, daß in einem Metall durch einen Temperaturgradienten ∇T ein elektrisches Feld $\vec{E}$ erzeugt wird:

$$\vec{E} = S \cdot \nabla T \quad (1.1)$$

S heißt die absolute Thermospannung. Für reine Metalle und Legierungen gilt für Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur (bei genügend großem Restwiderstand auch darunter) folgende Formel [12]:

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left\{ \frac{\partial [\ln \sigma(E)]}{\partial E} \right\}_{E=E_F} \quad (1.2)$$

k_B = Boltzmann-Konstante, T = abs. Temperatur, e = Elektronenladung

Die Funktion $\sigma(E)$ hat die Bedeutung einer Leitfähigkeit, die von der als veränderlich aufgefaßten Fermienergie E abhängt. In diesem Sinne wird die Ableitung in der geschweiften Klammer gebildet und ihr Wert für die tatsächlich vor-

handene Fermienergie E_F genommen.

Bei den Übergangsmetallen ist - wie in 1,2 angegeben wurde - die s-d-Übergangswahrscheinlichkeit und damit der Widerstand $g = 1/\sigma$ proportional zur Zustandsdichte $N(E)$ an der Fermigrenze. $N(E)$ nimmt bei Nickel (s. Abb. 1) mit wachsendem E stark ab, d.h. $\sigma(E)$ wird größer und seine logarithmische Ableitung ist positiv. Da die Elektronenladung e negativ ist, muß die Thermospannung also einen großen negativen Wert haben, was auch tatsächlich der Fall ist ($-18,0 \mu V/K$ bei $240 K$). Bei den Edelmetallen hat sie dagegen, wie man ebenfalls aus Abb. 1 ableiten kann, einen kleinen positiven Wert (z.B. für Cu $+1,6 \mu V/K$ bei $240 K$).

Durch eine sukzessive Auffüllung des 3d-Bandes sollte S , wenn die Verhältnisse so einfach wie in Abb. 1 sind, zunächst abnehmen, bei fast gefülltem Band (Wendepunkt in der Gesamtzustandsdichte) ein Minimum durchlaufen und nach vollständiger Füllung positiv werden. Das wird bei den Legierungen PdAg und PdAu auch beobachtet (s. [12]). Für NiCu allerdings findet der Übergang ins positive Gebiet ähnlich wie der zum Diamagnetismus erst bei sehr hohen Cu-Konzentrationen statt [24].

Messungen der Thermospannung von NiH_p wurden von Baranowski und Skośkiewicz im Temperaturbereich zwischen 80 und $240 K$ durchgeführt [25]. Sie beluden Nickelfolien elektrolytisch mit $90 at \%$ Wasserstoff und stellten niedrigere Wasserstoffgehalte durch Teilentgasung ein. Das Ergebnis zeigt Abb. 6. Die Thermospannung für den maximalen Wasserstoffgehalt ist zwar immer noch negativ, aber Extrapolation auf $100 at \%$ würde einen kleinen positiven Wert ergeben, der in seiner

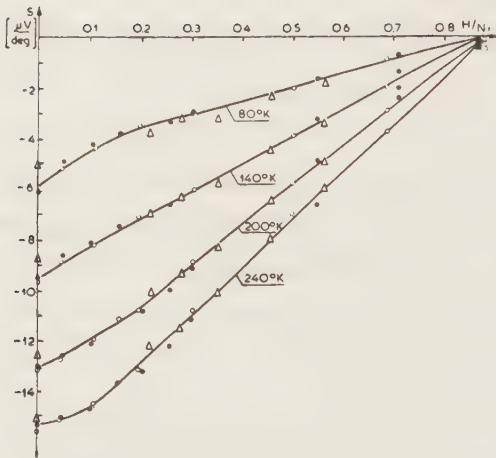


Abb. 6

abs. Thermospannung von NiH_β
(aus [25])

Größe sogar unge-
fähr mit dem für
reines Kupfer über-
einstimmt. Der Ver-
lauf der Kurven
läßt sich dagegen
weder mit dem für
die obengenannten
 Pd -Legierungen noch
mit dem für NiCu
vergleichen. Die
Autoren meinen, daß
sich dieses Ergeb-
nis nicht mit der
Mottschen Theorie

erklären lasse. Dazu ist zu bemerken, daß durch das Verfah-
ren der Entgasung von hochkonzentriertem Nickelhydrid keine
sukzessive Entleerung des $3d$ -Bandes stattfindet, sondern der
Anteil von NiH_β in dem Maße abnimmt, wie der von NiH_α zu-
nimmt, was den erhaltenen Kurvenverlauf durchaus verständ-
lich macht.

1.3.5. Spezifische Wärme der Elektronen

Nach Sommerfeld ist der Beitrag der freien Elektronen zur
Atomwärme eines Metalls durch die Formel

$$C_v = \frac{1}{3} \pi^2 N_A k_B^2 T N(E_F) = \gamma \cdot T \quad (1.3)$$

N_A = Avogadro-Zahl, k_B = Boltzmann-Konstante, T = abs. Tem-
peratur, $N(E)$ = Zahl der Zustände pro Atom und Energieinter-

vall, E_F = Fermienergie

gegeben [13]. Die Konstante γ ist also ein direktes Maß für die Zustandsdichte an der Fermigrenze. Sie kann bei sehr tiefen Temperaturen gemessen werden, wo eine Trennung von dem mit T^3 ansteigenden Beitrag der Phononen möglich ist.

Nach dem einfachen rigid band model gemäß Abb. 1 müßte $N(E_F)$ für NiH_p sehr viel kleiner sein als für Ni. Wolf und Baranowski fanden dagegen, daß γ für wasserstoffbeladenes Nickel sogar stets größer ist und mit steigendem Gehalt von NiH_p in diesem Zweiphasensystem wächst [26]. Für homogenes NiH_p wäre die Zustandsdichte 1,6 mal so groß wie die von Ni. Die Autoren erklären diesen Befund, indem sie das rigid band model fallen lassen und annehmen, daß überhaupt keine Elektronen vom Wasserstoff zum Nickel übergehen. Durch den eingelagerten Wasserstoff soll das ferromagnetische Nickel in ein paramagnetisches (Verringerung der Austauschwechselwirkung durch die Gitteraufweitung?) umgewandelt werden, dessen Zustandsdichte nach einer Abschätzung von Stoner [27] gerade den ermittelten Wert für reines NiH_p hätte.

Es ist zu fragen, ob dieses Modell mit der Erniedrigung des phononischen Widerstandsanteils [22] zu vereinbaren ist, die man ohne Aufgabe der Vorstellung der s-d-Streuung nur mit einer Verkleinerung der Zustandsdichte von unbesetzten d-Bandplätzen erklären kann. Auch das Verschwinden der Stufe in der Röntgenabsorptionskante spricht eindeutig für eine Auffüllung des d-Bandes [23]. Das Ergebnis der hohen spezifischen Wärme der Elektronen von NiH_p scheint sich also nicht in die vorher angegebenen Befunde einordnen zu lassen.

Eine weitergehende Diskussion auf der Grundlage von neueren Bandstrukturberechnungen erfolgt in Kap. 5.

1.3.6. Hall-Effekt

Bringt man einen von einem Strom der Dichte $\vec{j}$ durchflossenen Leiter in ein Magnetfeld $\vec{B}$, so baut sich senkrecht zu $\vec{j}$ ein elektrisches Feld $\vec{E}$ auf. Es besitzt einen Anteil $\vec{E}_H$, der mit der Umkehr der Richtung von $\vec{B}$ ebenfalls das Vorzeichen wechselt. Für kubische Kristalle oder polykristallines Material ist dieses Hall-Feld in erster Näherung gegeben durch:

$$\vec{E}_H = R_H \vec{B} \times \vec{j} \quad (1.4)$$

Für die so definierte Hall-Konstante R_H gilt im Hochfeldfall, wenn der Leiter nicht kompensiert ist und sich aus der Richtung des Magnetfeldes keine offenen Bahnen ergeben (die Begriffe werden in Kap. 2 erklärt), folgende einfache Beziehung [28]:

$$R_H = \frac{1}{e (n_e - n_h)} \quad (1.5)$$

e = Elektronenladung, n_e , n_h = Anzahl der Elektronen bzw. Löcher pro Volumeneinheit

R_H ist demnach eine Meßgröße zur Bestimmung der Dichte der am elektrischen Strom beteiligten Ladungsträger. Messungen an Nickeleinkristallen hoher Reinheit ergaben einen Wert von $-(1,06 \pm 0,03)$ Elementarladungen pro Atom [29], der zwar nicht mit der in 1.2 angegebenen Besetzungszahl des 4s-Bandes übereinstimmt, aber dafür die dort zitierte Mott-sche Annahme bestätigt, daß die 3d-Löcher keinen Beitrag

zur Leitfähigkeit liefern.

Im Niedrigfeldfall gilt Gl. (1.5) nur für freie Elektronen und ist dementsprechend nur für die Alkalimetalle einigermaßen gut erfüllt. Im allgemeinen ist R_H von der Gestalt der Fermioberfläche und von der Anisotropie des Streumechanismus abhängig. Den Einfluß der Abweichung der Fermioberfläche von der Kugelgestalt kann man aus folgender Formel ablesen, die unter der Voraussetzung einer konstanten mittleren freien Weglänge abgeleitet wurde [28]:

$$R_H = \frac{12 \pi^3 \hbar}{e m^* S_F v_F} \quad (1.6)$$

$\hbar$ = durch 2π geteilte Plancksche Konstante, e = Elektronenladung, m^* = effektive Masse, S_F = Flächeninhalt der Fermioberfläche, v_F = mittlere Geschwindigkeit an der Fermioberfläche

Da (1.6) für freie Elektronen in (1.5) übergeht ($n_h = 0$) und die Kugel bei gegebenem Volumen der Körper mit der kleinsten Oberfläche ist, ergibt sich R_H bei Gültigkeit dieser Formel im Niedrigfeldfall stets kleiner als im Hochfeldfall. Für Nickel trifft dies offenbar zu, wie man aus Abb. 7 erkennt, in der die Niedrigfeldwerte verschiedener Autoren erheblich unter dem Hochfeldwert aus [29] liegen. Es ist bekannt, daß die Fermioberfläche von Ni stark anisotrop ist. Insbesondere besitzt das Stück für die s-Elektronen mit Majoritätsspinrichtung Hälse, die die hexagonalen Flächen der Brillouin-Zone durchstoßen [30].

In Abb. 7 sind die von Schmidbauer [31] gemessenen Werte

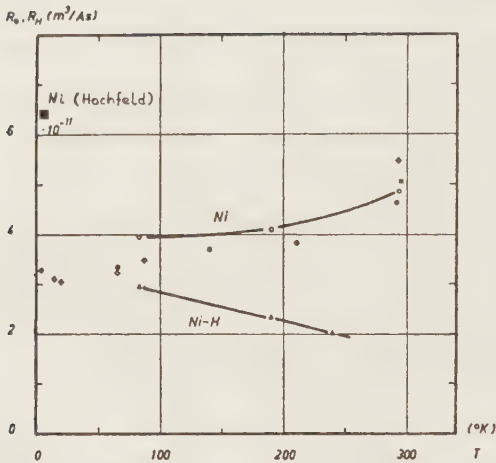


Abb. 7

Hall-Konstanten von Ni und NiH_β im Niedrigfeldbereich bei verschiedenen Temperaturen (aus [31]). Der Hochfeldwert für Ni (■) ist aus [29] entnommen.

kann eine solche Abnahme von R_H auch von der starken Zunahme des spezifischen Widerstandes im Sinne der in 2.2 erläuterten Kohlerschen Regel, die in (1.6) nicht berücksichtigt ist, herrühren.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Hallkonstante von NiH_β im Gegensatz zu der von Ni mit wachsender Temperatur abnimmt. Diese fallende Tendenz ist in dem Temperaturbereich zwischen 77 K und Raumtemperatur auch bei den Edelmetallen, insbesondere Kupfer, vorhanden, während das Anwachsen von R_H für Nickel auch bei den anderen Übergangsmetallen beobachtet wird. Man kann allerdings aus dieser Analo-

der Hallkonstante von NiH_β im Vergleich zu denen für Ni dargestellt. Wie man sieht, führt die Wasserstoffbeladung zu einer Verkleinerung im gesamten erfaßten Temperaturbereich. Daraus wird mit Hilfe von Gl. (1.6) geschlossen, daß die Anisotropie der Fermioberfläche von NiH_β noch größer ist als die von Ni. Jedoch

gie nicht eindeutig auf eine entsprechende Änderung der Bandstruktur schließen. Die Temperaturabhängigkeit der Hall-Konstante ist auf die Anisotropie des Streumechanismus zurückzuführen [32]. Bei Nickel werden die Leitungselektronen vorwiegend an Phononen, bei NiH_β dagegen mehr an Gitterfehlern gestreut. Die Anisotropie der Phononenstreuung nimmt mit wachsender Temperatur ab, die der Streuung durch die Fehlordnung bleibt etwa gleich. Auch damit könnte das unterschiedliche Temperaturverhalten erklärt werden.

1.4. Ziel der vorliegenden Arbeit

Die bisher über die Bandstruktur von NiH_β gewonnenen Vorstellungen müssen durch weitere Experimente auf ihre Gültigkeit geprüft werden. Fast alle im vorhergehenden Abschnitt aufgeführten Versuchsergebnisse ließen sich durch eine Auffüllung des 3d-Bandes von Ni mit Wasserstoffelektronen bei im wesentlichen unveränderter Zustandsdichteverteilung erklären. Allerdings kann man z.B. aus der Erniedrigung des phononischen Widerstandsanteils nur auf eine mehr oder weniger große Verminderung der s-d-Streuung schließen. Auch das wegen der Instabilität des Hydrids nicht sicher nachweisbare Verschwinden der ferromagnetischen Widerstandsanomalie (s. Abb. 4) würde in Verbindung mit dem Ergebnis, daß NiH_β keine spontane Magnetisierung besitzt, nur eine Gleichverteilung der 3d-Elektronen auf beide Spinbänder ergeben. Es besteht aber noch die Möglichkeit zu untersuchen, wie sich die in 1.2 erwähnte Widerstandserniedrigung durch ein starkes äußeres Magnetfeld nach Einlagerung von Wasserstoff in Ni ändert. Ist

sie verschwunden, was zu erwarten ist, so ist damit auch das Fehlen einer ferromagnetischen Widerstandsanomalie bei NiH_p bewiesen, da beide dieselbe Ursache haben. Darüberhinaus wäre dieses Ergebnis ein starkes Argument für eine vollständige Auffüllung des d-Bandes, da andernfalls auch die dann verbleibende große paramagnetische Magnetisierung den Widerstand erniedrigen könnte (s. 2.3).

Die Aufgabe bestand daher darin, die Abhängigkeit des Widerstandes vom Magnetfeld für Ni und NiH_p durch Messung zu bestimmen und zu vergleichen. Im Gegensatz zum Nachweis des Verschwindens der ferromagnetischen Widerstandsanomalie ist die Feststellung einer Änderung des Magnetwiderstandes in dem Temperaturbereich, in dem er bei Ni negativ ist und außerdem NiH_p nicht zerfällt, noch mit hinreichender Sicherheit möglich.

Wenn man annimmt, daß Ni durch die Wasserstoffbeladung eine Bandstruktur bekommt, die der des Kupfers ähnlich ist (s. Abb. 1), kann man wie bei diesem das Auftreten eines positiven Magnetwiderstandes erwarten. Im Gegensatz zum Hall-Effekt, der in komplizierter Weise von vielen Ursachen abhängt, ist die Vergrößerung des Widerstandes durch ein Magnetfeld ausschließlich auf eine Anisotropie der Fermioberfläche oder des Streumechanismus zurückzuführen. Durch den Nachweis dieser Widerstandserhöhung sollte die aus dem niedrigen Wert der Hall-Konstante von NiH_p nahegelegte Vermutung erhärtet werden.

2. Die Änderung des elektrischen Widerstandes durch magnetische Felder

Die Erscheinung, daß sich der Widerstand eines elektrischen Leiters durch ein Magnetfeld ändert, wird kurz mit Magnetwiderstand (engl. magnetoresistance) bezeichnet. Dieser Effekt wurde bereits 1856 von W. Thomson (dem späteren Lord Kelvin) an Eisen und Nickel entdeckt [33].

Zum Verständnis der durchgeführten Versuche ist es notwendig, die Ursachen des Magnetwiderstandes darzulegen und zu erklären. Eine ausführliche Darstellung und einen Überblick der bis 1957 vorliegenden Arbeiten bietet der Handbuchartikel von Jan [34].

2.1. Phänomenologische Beschreibung

Das allgemeine Ohmsche Gesetz lautet:

$$E_i = \varrho_{ik} j_k \quad i, k = x, y, z \quad (2.1)$$

E_i = Komponenten der elektrischen Feldstärke $\vec{E}$, ϱ_{ik} = Komponenten des Widerstandstensors, j_k = Komponenten der Stromdichte $\vec{j}$

In einem Magnetfeld ändern sich die Tensorkomponenten ϱ_{ik} mit der Flußdichte $\vec{B}$. Man kann sie in eine Potenzreihe nach den Komponenten von $\vec{B}$ entwickeln:

$$\varrho_{ik}(\vec{B}) = \varrho_{ik}(0) + R_{ikl} B_l + R_{iklm} B_l B_m + \dots \quad (2.2)$$

Zerlegt man sie in zwei Teilreihen mit den jeweils ungeraden und geraden Potenzen, so liefern diese nach Gl. (2.1)

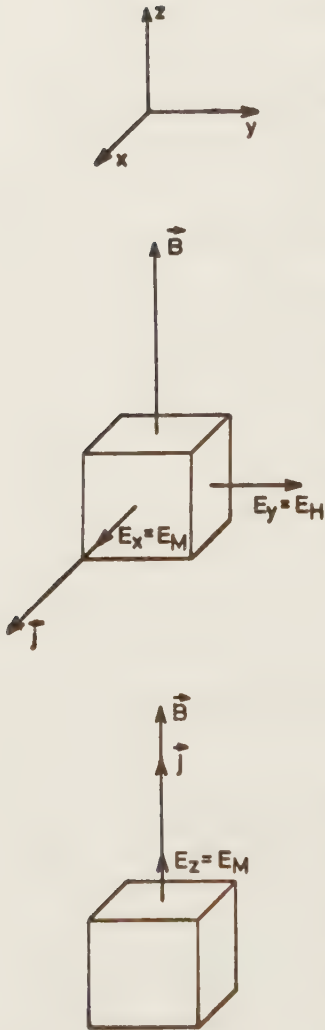


Abb. 8

zwei Anteile $\vec{E}_H$ und $\vec{E}_M$ des elektrischen Feldes, von denen der erste sein Vorzeichen bei Umkehr des Magnetfeldes $\vec{B}$ ändert, der zweite dagegen nicht. Das Auftreten des Feldes $\vec{E}_H$ heißt Hall-Effekt, $\vec{E}_M$ wird dem Magnetwiderstand zugeordnet. Diese Zerlegung von $\varrho_{ik}(\vec{B})$ in eine ungerade und eine gerade Funktion ist wegen des Bestehens der Onsager-Relation $\varrho_{ik}(\vec{B}) = \varrho_{ki}(-\vec{B})$ identisch mit der in einen antisymmetrischen und einen symmetrischen Tensor.

Für polykristallines Material und $\vec{B}$ in z-Richtung vereinfacht sich Gl. (2.1) zu:

$$\begin{aligned} E_x &= \varrho_{\perp} j_x - \varrho_H j_y \\ E_y &= \varrho_H j_x + \varrho_{\perp} j_y \\ E_z &= \varrho_{\parallel} j_z \end{aligned} \quad (2.3)$$

Man verifiziert leicht, daß $\pm \varrho_H$ die nicht verschwindenden Komponenten des Halltensors und $\varrho_{\perp}, \varrho_{\parallel}$ die des Magnetwiderstandstensors sind. Diese Gleichungen mögen an folgendem Beispiel veranschaulicht werden (Abb. 8). Ein Würfel

mit den Kanten parallel zu den Achsen eines Koordinatensystems, in dem $\vec{B}$ die Richtung der z-Achse hat, werde einmal in x-Richtung ($\perp \vec{B}$) und einmal in z-Richtung ($\parallel \vec{B}$) von einem Strom $\vec{j}$ durchflossen. Im ersten Fall hat das elektrische Feld eine x-Komponente $E_x = \varrho_{\perp} j_x$, die einem transversalen Magnetwiderstand entspricht, und eine Hallkomponente $E_y = \varrho_H j_x$. Im zweiten Fall tritt nur ein longitudinaler Magnetwiderstand mit der Feldstärke $E_z = \varrho_{\parallel} j_z$ auf. Experimentell ergibt sich, daß der transversale und der longitudinale Magnetwiderstand von der gleichen Größenordnung sind, aber der transversale bei den meisten nichtferromagnetischen reinen Metallen stets etwas größer ist als der longitudinale.

Bildet der Strom mit dem Magnetfeld einen Winkel $\alpha \neq 0$, 90° , so hat auch in isotropem Material das durch den Magnetwiderstand erzeugte elektrische Feld nicht mehr die Richtung des Stromes. Experimentell ist es aber am bequemsten, seine Komponente in Stromrichtung und den dadurch definierten Widerstand zu messen. Für ihn läßt sich aus den Gln. (2.3) die Voigt-Thomson-Formel ableiten:

$$\varrho_{\alpha} = \frac{\vec{E} \cdot \vec{j}}{j^2} = \varrho_{\perp} \sin^2 \alpha + \varrho_{\parallel} \cos^2 \alpha \quad (2.4)$$

Es ist üblich, die Widerstandsänderung als relative Abweichung des Widerstandes im Felde $\vec{B}$ von dem für $\vec{B} = 0$ anzugeben:

$$\frac{\varrho(\vec{B}) - \varrho(0)}{\varrho(0)} = \frac{\Delta \varrho}{\varrho_0} \quad (2.5)$$

2.2. Bewegung und Streuung von Leitungselektronen im Magnetfeld

Wenn man den Einfluß der Quantisierung der Elektronenbahnen durch das Magnetfeld vernachlässigen kann, wie es hier der Fall ist, läßt sich die Bewegung der Elektronen in halb-klassischer Weise durch die Änderung des Quasiimpulses $\hbar \vec{k}$ auf Grund der wirkenden Felder beschreiben:

$$\hbar \dot{\vec{k}} = e [\vec{E} + \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \times \vec{B}] \quad (2.6)$$

$\vec{k}$ = Wellenvektor, $E(\vec{k})$ = Energie des Elektrons

Ein (zeitlich und räumlich konstantes) elektrisches Feld $\vec{E}$ würde den vor seinem Einschalten vorhandenen Fermikörper $f_0(\vec{k})$ im k -Raum mit konstanter Geschwindigkeit $\dot{\vec{k}}$ starr verschieben. In Wirklichkeit kommt diese Bewegung durch die Streuung der Elektronen an Gitterfehlern zum Stillstand, so daß sich eine neue stationäre Verteilung $f(\vec{k})$ ausbildet. Ein Magnetfeld lenkt jedes Elektron senkrecht zur Richtung des Feldvektors $\vec{B}$ ab, wobei die Energie $E(\vec{k})$ konstant bleibt. Die Bahnen der Elektronen ergeben sich also als Schnittlinien der Ebenen senkrecht zu $\vec{B}$ mit den Flächen konstanter Energie, insbesondere der Fermioberfläche.

Die Stationaritätsbedingung für die Elektronenverteilung lautet:

$$\left[\frac{d f(\vec{k})}{dt} \right]_{\text{Felder}} + \left[\frac{d f(\vec{k})}{dt} \right]_{\text{Streuung}} = 0 \quad (2.7)$$

Einsetzen von Gl. (2.6) und Aufstellen der Streubilanz ergibt die sogenannte Boltzmann-Gleichung:

$$\begin{aligned} & \frac{e}{\hbar} [\vec{E} + \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \times \vec{B}] \cdot \nabla_{\vec{k}} f(\vec{k}) \\ = & - \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{B.Z.}} \left\{ W(\vec{k}, \vec{k}') f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k}')] \right. \\ & \left. - W(\vec{k}', \vec{k}) f(\vec{k}') [1 - f(\vec{k})] \right\} d^3 \vec{k}' \end{aligned} \quad (2.8)$$

V = Volumen des Leiters, $W(\vec{k}, \vec{k}')$ = Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron in der Zeiteinheit aus dem Zustand $\vec{k}$ in den Zustand $\vec{k}'$ gestreut wird, $W(\vec{k}', \vec{k})$ = Wahrscheinlichkeit für den umgekehrten Vorgang, B.Z. = Brillouinzone

Mit ihrer Lösung $f(\vec{k})$ ist der Strom gegeben durch

$$\vec{j} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \frac{1}{\hbar} \int_{\text{B.Z.}} f(\vec{k}) \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) d^3 \vec{k}, \quad (2.9)$$

woraus man durch Vergleich mit Gl. (2.1) den gesuchten Widerstandstensor erhält.

Zur Lösung der Boltzmann-Gleichung wurde bisher meistens die von Ausgangs- und Endzustand abhängige Wahrscheinlichkeit $W(\vec{k}, \vec{k}')$ durch eine gemäß

$$\tau^{-1}(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{B.Z.}} W(\vec{k}, \vec{k}') d^3 \vec{k}', \quad (2.10)$$

über alle Ausgangszustände gemittelte Relaxationszeit $\tau(\vec{k})$ ersetzt. Die damit erhaltene Näherung liefert zwar keine quantitativ richtigen Ergebnisse [32,35], sie gestattet es aber, das Auftreten der magnetischen Widerstandsänderung anschaulich zu verstehen [36]. Ist $\tau(\vec{k})$ konstant, so ergibt Gl. (2.8) nur den klassischen Hall-Effekt aber keinen Magnetwiderstand. Eine echte Abhängigkeit von $\vec{k}$ kann ihre Ursache einerseits in einer nichtkugelförmigen Fermi-

oberfläche haben (z.B. weil auf ihr die Gruppengeschwindigkeit $\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})$ der Elektronen nicht konstant ist), andererseits kann die Streuwahrscheinlichkeit von der kristallographischen Richtung (z.B. durch eine Anisotropie der Schallgeschwindigkeit) abhängen, in die das Elektron fliegt. Ein Magnetfeld schafft Elektronen aus Gebieten mit kleiner Streuwahrscheinlichkeit auf der Fermioberfläche in solche mit großer und umgekehrt. Da sich aber in den ersteren im zeitlichen Mittel mehr aufhalten als in den letzteren, überwiegt der erste Vorgang, so daß mit Magnetfeld insgesamt mehr Elektronen gestreut werden als ohne. Der Widerstand wird also im allgemeinen durch ein Magnetfeld erhöht.

Die Größe der Widerstandsänderung hängt von der Länge des Weges ab, den das Elektron zwischen zwei Stößen unter dem Einfluß des Magnetfeldes auf der Fermioberfläche zurücklegt. Ein Maß dafür ist der "Winkel" $\omega_c \bar{\tau}$, worin

$$\omega_c = \frac{e B}{m^*} \quad (2.11)$$

die Zyklotronfrequenz des Umlaufs und $\bar{\tau}$ die über die Fermioberfläche gemittelte Relaxationszeit ist. Diese Abhängigkeit des Magnetwiderstandes von dem Produkt $\omega_c \bar{\tau}$ bezeichnet man als Kohlersche Regel [37]. Sie wird statt mit ω_c und $\bar{\tau}$ üblicherweise mit den zu ihnen proportionalen Größen B bzw. ξ_0 , die experimentell direkt zugänglich sind, geschrieben:

$$\frac{\Delta \xi}{\xi_0} = F \left[\frac{B}{\xi_0} \right] \quad (2.12)$$

Ihre Gültigkeit wird durch die Erfahrung bestätigt, sofern bei der Änderung von ϱ_0 die Art der Streuer die gleiche bleibt. Nach ihr hängt die Größe des Effekts nicht nur von der Stärke des Magnetfeldes sondern auch von der Temperatur und der Konzentration von Gitterfehlern und Verunreinigungen ab.

In diesem Sinne sind die Begriffe "Niedrigfeldbereich" für $\omega_c \bar{\tau} \ll 1$ und "Hochfeldbereich" für $\omega_c \bar{\tau} \gg 1$ zu verstehen. Im ersten Fall legt das Elektron zwischen zwei Stößen nur einen Bruchteil eines vollen Umlaufs zurück, im zweiten Fall dagegen mehrere Umläufe.

Im Niedrigfeldbereich wächst der Widerstand mit zunehmenden $\omega_c \bar{\tau}$ und zwar nach Gl. (2.2) in erster Näherung quadratisch:

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho_0} = Q^2 (\omega_c \bar{\tau})^2 \quad (2.13)$$

Der dimensionslose Faktor Q^2 ist umso größer, je stärker $\tau(\vec{k})$ mit $\vec{k}$ variiert. Dies läßt sich quantitativ durch die Abschätzung

$$Q^2 = \frac{\overline{\tau^3} \bar{\tau} - (\overline{\tau^2})^2}{(\bar{\tau})^4} \quad (2.14)$$

erfassen ([13], S. 567), die immer einen Wert > 0 liefert, wenn $\tau(\vec{k})$ auf der Fermioberfläche nicht überall gleich ist.

Im Hochfeldbereich strebt der Widerstand einem konstanten Wert zu. Man kann sich dies am Bild eines Glücksrades klar machen, bei dem die Lage des Punktes, in dem die Marke stehenbleibt, im Falle einer großen Zahl von Umdrehungen nicht

mehr von der Stärke des Anstoßes abhängt, sondern zufallsbedingt ist. Diese Sättigung tritt aber nur dann ein, wenn die durch das Magnetfeld erzeugten Bahnen auf der Fermioberfläche geschlossen sind. Es kann aber im periodisch fortgesetzten reduzierten Zonenschema auch Bahnen geben, die sich nicht schließen, wenn die Fermioberfläche die Begrenzung der Brillouinzone berührt. Für sie sättigt sich der Magnetwiderstand nicht, sondern steigt unbegrenzt an. Diese Eigenschaft ist ein wichtiges experimentelles Hilfsmittel zur Bestimmung der Topologie von Fermioberflächen [38].

Bis hierher wurden nur Elektronen in einem Band betrachtet. Es kann aber auch dann ein Magnetwiderstand auftreten, wenn Elektronen aus einem Band und Löcher aus einem anderen Band zur Leitfähigkeit beitragen, wobei die Streuung von beiden sogar isotrop sein kann. Sind die Zahlen der Elektronen und Löcher ungleich (nicht kompensierter Leiter), so sättigt sich der Magnetwiderstand bei hohen Feldern, sind beide gleich (kompensierter Leiter), so sättigt er sich nicht.

Dieser Mechanismus sollte bei Übergangsmetallen und Halbleitern eine Rolle spielen. Man erwartet für Nickel, daß es sich wie ein kompensiertes Metall verhält. Der Effekt verschwindet jedoch nach der Theorie dann, wenn die Leitfähigkeit der Löcher gegenüber der der Elektronen zu vernachlässigen ist. Genau das ist aber bei Nickel der Fall, was durch die Ergebnisse für Hall-Effekt und Magnetwiderstand (der sich in mehreren Richtungen sättigt) bestätigt wird [29]. Da für NiH_F in dieser Beziehung die gleichen Verhältnisse anzunehmen sind, braucht dafür die Zweibandtheorie nicht in Betracht gezogen zu werden.

2.3 Magnetwiderstand von ferromagnetischen Leitern

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Widerstandserhöhung als Folge der Ablenkung der Leitungselektronen durch die Lorentzkraft tritt in allen Metallen auf. Bei den Ferromagnetika ist jedoch zu beachten, daß in ihnen allein durch die spontane Magnetisierung ein beträchtliches Magnetfeld herrscht, das z.B. für Ni den Wert von 0,64 T erreicht. Da die Widerstandsänderung für beide Vorzeichen der Feldrichtung die gleiche ist, tritt bereits ohne äußeres Feld im pauschal unmagnetischen Material ein spontaner Magnetwiderstand auf.

Viel größer als dieser Einfluß des Feldes der spontanen Magnetisierung ist aber ihre direkte Wirkung auf den Widerstand, die auf der Mottischen s-d-Streuung beruht und deren Zustandekommen in 1.2 erklärt wurde. Der Widerstand kann dadurch bis auf etwa die Hälfte des Wertes, den er ohne spontane Magnetisierung hätte, erniedrigt werden (ferromagnetische Widerstandsanomalie, s. Abb. 3).

Der durch diesen Mechanismus verursachte Magnetwiderstand ist stark anisotrop in bezug auf die Orientierung der Stromrichtung zu den Richtungen der spontanen Magnetisierung und der Kristallachsen. Eine phänomenologische Theorie für kubische Einkristalle, die die Meßwerte sehr gut wiedergibt, wurde von Döring entwickelt [39]. Aber auch in polykristallinem Material ist der Widerstand eines einheitlich spontan magnetisierten Bereichs für den Strom parallel zur Magnetisierung um einige Prozent größer als für den Fall, daß beide aufeinander senkrecht stehen. Eine Erklärung für das Auftreten dieser Differenz, der ferroma-

gnetischen Widerstandsanisotropie im engeren Sinne, wurde zuerst von Smit gegeben [40]. Durch die Spin-Bahn-Kopplung können Elektronen mit dem Spin parallel zur spontanen Magnetisierung sich auch im Minoritätsspinband aufhalten, wodurch im Majoritätsspinband einige Löcher entstehen (s. Abb. 2), in die Leitungselektronen gestreut werden können. Diese Löcher sind aber nicht gleichmäßig über die möglichen d-Bahnen verteilt, und zwar gibt es senkrecht zur Magnetisierung weniger Lochbahnen als parallel dazu. In neuerer Zeit wurde auf der Grundlage dieses Modells eine quantitative Rechnung durchgeführt [41], deren Ergebnis mit den Gleichungen von Döring übereinstimmt.

Mit der Tatsache der ferromagnetischen Widerstandsanisotropie kann die Widerstandsänderung eines Ferromagneten unterhalb der technischen Sättigung aus der Änderung der Bereichsstruktur erklärt werden. Dieses Gebiet wurde von Gerlach und Mitarbeitern gründlich untersucht [42]. Im unteren Teil der Magnetisierungskurve, in dem die Magnetisierung im wesentlichen durch Verschiebung von 180° -Wänden erhöht wird, ändert sich der Widerstand verständlicherweise nur wenig. Aus der Existenz der bei höheren Feldern einsetzenden Drehprozesse läßt sich eine quadratische Abhängigkeit von der Magnetisierung ableiten [43]:

$$\Delta \varrho = a (\bar{M}^2 - \bar{M}_0^2) \quad (\bar{M}_0 \leq \bar{M} \leq M_s) \quad (2.15)$$

a = von der Orientierung und der Temperatur abhängiger Faktor, $\bar{M}$ = pauschale Magnetisierung der Probe, $\bar{M}_0$ = durch 180° -Wandverschiebungen erreichbare Magnetisierung, M_s = Sättigungsmagnetisierung

Mißt man den Widerstand eines stromdurchflossenen Drahtes, dessen Achse einmal parallel und einmal senkrecht zum Feld orientiert ist, in Abhängigkeit von der Feldstärke, so ergeben sich bei Raumtemperatur die in Abb. 9 dargestellten

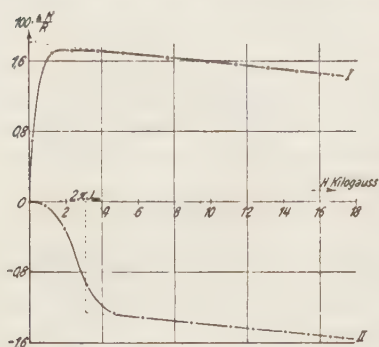


Abb. 9

Longitudinaler (I) und transversaler (II) Magnetwiderstand eines polykristallinen Nikeldrahtes bei Raumtemperatur (aus [44])

Kurven. Im longitudinalen Fall steigt der Widerstand bis zu einem Maximum steil an. Dem entspricht im transversalen Fall ein ebenso steiler Abfall, der aber bei der hier verwendeten Versuchsanordnung durch den großen Entmagnetisierungsfaktor verändert wurde. Diese Kurventeile für kleine Felder kommen durch den Magnetisierungsvorgang zustande. Durch Rückextrapolation des weiteren Verlaufs auf das Feld Null erhält man die ferromagnetische Widerstandsanisotropie.

Sie hat unabhängig von der Vorbehandlung des Materials immer denselben Wert. Dagegen ist die transversale Widerstandserniedrigung nur bei einer ideal polykristallinen Probe gleich der halben longitudinalen Widerstandserhöhung, wie es die Theorie fordert. Oberhalb der technischen Sättigung ist ein schwacher linearer Abfall zu erkennen, dessen Steigung für jede Orientierung gleich ist. Er muß daher von einem Vorgang innerhalb der Bereiche herrühren. Es ist bekannt, daß ein starkes Magnetfeld die Magnetisierung eines

Ferromagneten über die spontane hinaus erhöht [45], was als "wahre Magnetisierung" bezeichnet wird. Durch den Mottischen Streumechanismus ergibt sich daraus eine Widerstandserniedrigung (s. 1.2).

Die Differenz der Widerstände im magnetisierten und im nichtmagnetisierten Zustand ist, wie Gerlach und Schneiderhan aus einer thermodynamischen Betrachtung ableiteten [18], proportional zum Quadrat der Magnetisierung M eines Bereichs (nicht zu verwechseln mit der Aussage der Gl. (2.15), in der $\bar{M}$ die pauschale Magnetisierung der gesamten Probe bedeutet, wobei der Betrag von M für die einzelnen Bereiche konstant bleibt):

$$\varrho_M - \varrho_0 = b M^2 \quad (b < 0) \quad (2.16)$$

Durch Differentiation bekommt man für kleine Magnetisierungsänderungen:

$$\Delta \varrho_M = b 2M \cdot \Delta M \quad (M \approx \text{const}) \quad (2.17)$$

Oberhalb der Sättigung ist nach [45] ΔM proportional zum magnetisierenden Feld B , womit der lineare Widerstandsverlauf erklärt ist.

Gerlach und Schneiderhan untersuchten diesen negativen Magnetwiderstand oberhalb der Sättigung bei Ni in der Umgebung der Curietemperatur [18]. Sie fanden, daß der Betrag der Steigung im Curiepunkt ein Maximum durchläuft (Abb. 10). Bemerkenswert ist, daß die Widerstandserniedrigung durch ein Magnetfeld im paramagnetischen Gebiet oberhalb desselben noch vorhanden und ihr Wert bis zur höchsten

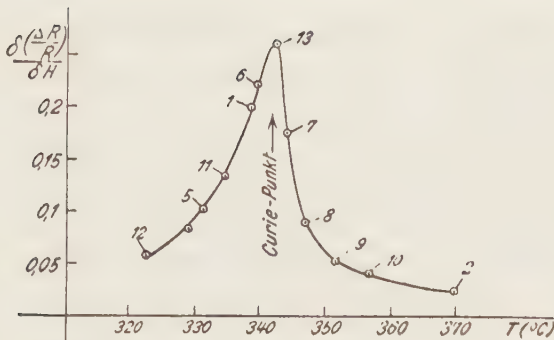


Abb. 10

Betrag der Steigung des negativen Magnetwiderstandes von Nickel oberhalb der Sättigung in Abhängigkeit von der Temperatur (aus [18])

Meßtemperatur beträchtlich ist. Diese Erscheinung ist also nicht an den Ferromagnetismus gebunden, sondern tritt immer dann auf, wenn in einem Übergangsmetall mit d-Lücken eine Magnetisierung erzeugt wird. Sie kann allerdings

bei anderen paramagnetischen Metallen nicht nachgewiesen werden, da selbst so hohe Suszeptibilitäten wie die von Mn oder Pd noch um zwei Größenordnungen kleiner sind als die von Ni oberhalb des Curiepunktes, so daß der von der Magnetisierung verursachte negative Magnetwiderstand völlig von dem positiven aus der Bahnablenkung durch die Lorentzkraft überdeckt wird.

2.4. Temperaturabhängigkeit des Magnetwiderstandes von Nickel

Der reale Magnetwiderstand eines ferromagnetischen Metalls ergibt sich durch Überlagerung der beiden Anteile, die auf die Lorentzkraft-Ablenkung bzw. auf die Verminderung der s-d-Streuung zurückzuführen sind. Der erste ist nach der Kohlerschen Regel am absoluten Nullpunkt groß und nimmt

mit steigender Temperatur ab. Die durch die spontane Magnetisierung verursachte Widerstandserniedrigung, deren Temperaturverlauf sich aus der Differenz der Kurven IV und I in Abb. 3 ergibt, tritt bei Änderung eines Magnetfeldes nur durch die ferromagnetische Widerstandsanisotropie und die lineare Widerstandsabnahme oberhalb der Sättigung in Erscheinung. Die ferromagnetische Widerstandsanisotropie ist nahezu temperaturunabhängig, sie fällt infolge des Verschwindens der Bereiche erst kurz unterhalb des Curiepunkts zu diesem hin rasch auf Null ab. Der negative Magnetwiderstand oberhalb der Sättigung wird dem Betrage nach mit wachsender Temperatur größer entsprechend der Abnahme der spontanen Magnetisierung und der damit verbundenen Zunahme der Magnetisierbarkeit durch ein äußeres Feld. Daraus erklärt sich auch das bereits erwähnte Maximum im Curiepunkt (Abb. 10).

Bei tiefen Temperaturen und hohen Feldern läßt sich der Magnetwiderstand von Nickel wie der eines nichtferromagnetischen Metalles interpretieren. Er zeigt bei Einkristallen in einigen Richtungen Sättigung, woraus man die Topologie der Fermioberfläche erschließen kann [29]. Läßt man das äußere Feld gegen Null gehen, so werden die Kurven unübersichtlich, da sich das Feld der spontanen Magnetisierung durch eine Verschiebung der Abszisse um 0,64 T und die ferromagnetische Widerstandsanisotropie bemerkbar machen [46]. Der Lorentzkraft-Magnetwiderstand ist für Felder der Größenordnung 1 T je nach Reinheit der Probe bis etwa 100 K so weit abgeklungen, daß der lineare Abfall oberhalb der Sättigung zum Vorschein kommt. Die Kurven

gehen mit weiter steigender Temperatur immer mehr in die von Abb. 9 über, die praktisch vollständig von den ferromagnetischen Eigenschaften bestimmt sind.

Systematische Messungen über den gesamten Temperaturbereich gibt es wenig. Der Gang des longitudinalen Magnetwiderstandes wurde von Matuyama untersucht [47], jedoch bei so niedrigen Feldern, daß sich kein klares Bild gewinnen läßt. Eine neuere Untersuchung [48] bestätigt die oben beschriebene Abhängigkeit.

Für die vorliegende Arbeit war es von Bedeutung zu wissen, in welchem Temperaturbereich unterhalb der Stabilitätsgrenze von etwa 240 K für NiH_β der negative Magnetwiderstand von Ni noch so groß ist, daß sein Verschwinden durch Einlagerung von Wasserstoff überzeugend nachgewiesen werden konnte. Da dieses Verhalten sehr stark von der Reinheit des Materials abhängt, wurden eigene Messungen an dem zu beladenden Ni durchgeführt.

3. Experimentelles

3.1. Die Anforderungen an die Meßapparatur

Orientierende Vorversuche ergaben, daß der negative Magnetwiderstand von Ni für die Temperatur von 240 K, bei der Messungen an NiH_β gerade noch möglich sind, einen Betrag von etwa $2 \cdot 10^{-3}$ pro T hat. Mit dem zur Verfügung stehenden Elektromagneten konnte bei 2 cm Polabstand ein Feld von maximal 1,5 T erzeugt werden. Zum Nachweis des Verschwindens der linearen Widerstandsabnahme von Ni durch Einlagerung von Wasserstoff hätte also eine Vergleichsmessung bei dieser Temperatur mit einer Auflösung von 10^{-4} des Gesamtwiderstandes genügt. Um aber auch den zu erwartenden positiven Magnetwiderstand von NiH_β zu erfassen, dessen Größe mit Hilfe der Werte von Cu nach der Kohlerschen Regel aus dem (hohen) Widerstand des Hydrids als sehr klein abgeschätzt wurde, mußte selbst bei einer Erweiterung des Temperaturbereichs nach unten ein Auflösungsvermögen von 10^{-5} gefordert werden.

Das Problem der Erzielung einer derartig hohen Auflösung besteht weniger in der dazu notwendigen Empfindlichkeit als vielmehr in der exakten und zeitlich konstanten Kompensation des Gesamtspannungsabfalls der Probe, die man durchführen muß, um kleine Änderungen desselben messen zu können. Elektronische Geräte zur Spannungskompensation, die diesen Anforderungen genügen, stehen erst seit wenigen Jahren zur Verfügung. Hier wurde noch die bewährte klassische Methode der Kompensation durch Spannungsabfälle an Präzisionswiderständen angewandt. Als geeignete Anord-

nung dafür erwies sich die Thomson-Brücke. Obwohl bei ihr die am Ausgang abzunehmenden Spannungsänderungen um mindestens einen Faktor 2 kleiner sind als die ursprünglich am Meßwiderstand auftretenden, hat sie z.B. gegenüber dem Diesselhorst-Kompensator den Vorteil, daß nur die nicht-kompensierte Restspannung in dem Maße wie der Meßstrom schwankt und nicht die gesamte Kompensationsspannung. Man braucht daher den Meßstrom statt auf 10^{-6} nur auf 10^{-2} konstant zu halten. Zur Messung der von den Widerstandsänderungen hervorgerufenen kleinen Spannungsänderungen diente ein elektronisches Nanovoltmeter als Nullinstrument, das im Gegensatz zu einem Drehspulgalvanometer praktisch keinen Eigenstromverbrauch hat.

Ein zweites Problem besteht darin, daß alle Änderungen der Meßgröße, die nicht durch die des Magnetfeldes verursacht sind, genügend klein gehalten werden müssen. Diese Schwankungen rühren im wesentlichen von denen der Temperatur der Probe, Thermospannungen und nicht einwandfreien Kontakten her. Aus der bekannten Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von NiH_β folgt, daß die Temperatur bis auf 10^{-2} K konstant gehalten werden muß. Das kann außer durch geeignete Ausführung des Kryostaten auch durch kurze Meßzeiten erreicht werden, die allerdings durch die selbst bei induktionsarmer Meßanordnung unvermeidlichen Induktionsspannungen nach unten begrenzt sind. Die Thermospannungen können durch symmetrische Anordnung von Probe und Zuleitungen und Vermeidung von Zwischenkontakten in Bereichen mit Temperaturgradienten sehr klein gemacht werden. Soweit sie zeitlich konstant sind, stören sie nicht, da in diesem Fal-

le die elektronische Nullpunktsunterdrückung des Instruments zu ihrer Eliminierung verwendet werden kann. Zur Herstellung geeigneter Kontakte wurde ein eigenes Verfahren entwickelt (s. 3.4).

3.2. Die Meßanordnung

Der Aufbau der Meßanordnung ist aus Abb. 11 zu ersehen. Die Probe, ein schmaler Streifen aus einer dünnen Nickel-
folie, befindet sich im homogenen Teil des Feldes des Elektromagneten. Sie ist zur Widerstandsmessung in der üblichen Weise mit vier Zuleitungen versehen, von denen die zwei äußeren zur Stromzufuhr, die beiden inneren zum Abgreifen des Spannungsabfalls dienen. Dieser wird durch Einstellen der Kurbeln der Thomson-Brücke auf 4 Dezimalstellen kompensiert, wobei man aus der sich ergebenden Kurbelstellung direkt den Gesamtwiderstand der Probe als Vielfaches des Normalwiderstandes R_0 ablesen kann. Die am Ausgang der Brücke auftretende Restspannung wird vom Nanovoltmeter verstärkt und danach auf die Ordinatenablenkung des XY-Schreibers gegeben. Man kann diese durch Verstellen der letzten Kurbel der Brücke direkt in Widerstandseinheiten eichen. Die Abszissenablenkung soll ein Maß für die Stärke des Magnetfeldes sein. Dazu wird der Erregerstrom des Elektromagneten durch einen Widerstand von $1\text{ m}\Omega$ geschickt und der dadurch erzeugte Spannungsabfall der Abszisse des Schreibers zugeführt. Die Zuordnung der Feldstärke des Magneten zum Erregerstrom wurde durch Eichung mit einer Induktionsspule und einem ballistischen Galvanometer gewonnen.

Zur Überprüfung der Temperaturkonstanz diente ein Kupfer-

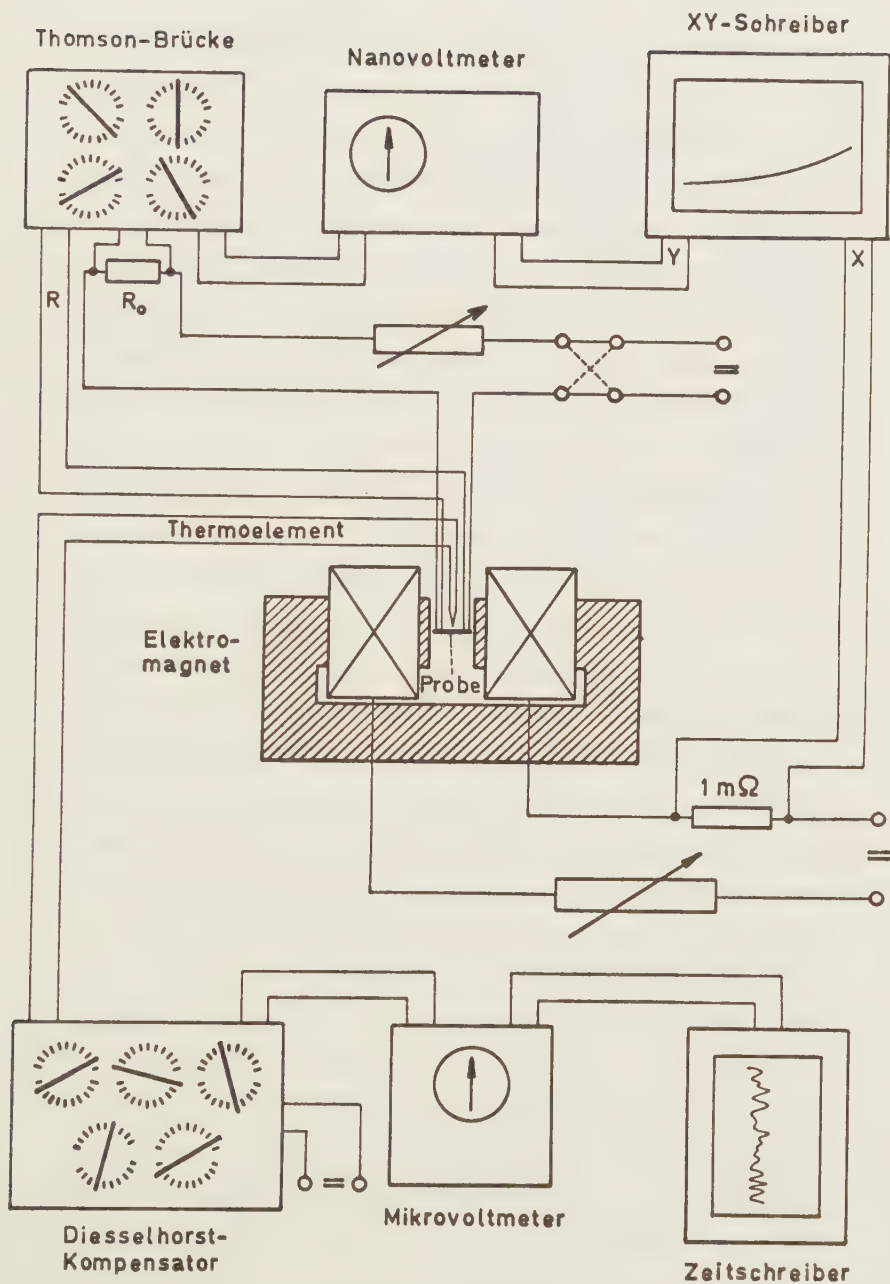


Abb. 11. Blockschaltbild der Meßanordnung

Konstantan-Thermoelement, dessen Kontaktstelle sich sehr nahe an der Folie befand. Da auch hier nur kleine Änderungen der Gesamtspannung von Interesse waren, wurde diese mit einem Diesselhorst-Kompensator durch den Sollwert kompensiert und die verbleibende Differenz nach Verstärkung durch ein Mikrovoltmeter von einem Zeitschreiber aufgezeichnet. Wie bereits erwähnt, wirken sich hier Schwankungen des Hilfsstromes sehr stark aus. Dieser wurde daher einem Bleiakkumulator großer Kapazität in Pufferschaltung entnommen. Da es sich aber hier nur um eine Kontrolle handelt und es unwahrscheinlich ist, daß die Stromschwankungen über längere Zeit den Änderungen der Thermospannung entgegengesetzt gleiche Kompensationsspannungsänderungen erzeugen, kann aus der Konstanz des Schreiberausschlages mit großer Sicherheit auf die der Temperatur geschlossen werden. Dazu kommt noch ein direkter Nachweis für die Zuverlässigkeit dieser Kontrolle und auch für die hinreichend geringe Trägheit des Thermoelements durch den stets vorhandenen Gleichlauf von Widerstands- und Temperaturanzeige (ohne Magnetfeldänderung).

3.3. Der Kryostat

Der Vergleich von Ni und NiH_β sollte in einem Temperaturbereich erfolgen, in dem sowohl der Magnetwiderstand von Ni oberhalb der magnetischen Sättigung negativ ist als auch NiH_β genügend lange stabil bleibt, also etwa zwischen 100 und 240 K. Daher war es technisch sinnvoll, einen Kryostat zu entwickeln, mit dem man jede Temperatur zwischen der des flüssigen Stickstoffs (77 K) und der des Labors

einstellen und während der Meßzeit auf 10^{-2} K konstant halten konnte.

Die Ausführung ist in Abb. 12 dargestellt. Der wesentliche Teil ist ein vakuumisolierter Kupferblock, der oberhalb der Polschuhe durch einen Strom kalten Stickstoffgases gekühlt wird. Die tiefe Temperatur breitet sich durch Wärmeleitung in den engen Probenraum aus. Ursprünglich war vorgesehen, den Kupferblock mit Badflüssigkeiten zu umgeben, die in dem gewünschten Temperaturbereich Umwandlungspunkte besitzen. Dadurch läßt sich über lange Zeit eine hohe Temperaturkonstanz erzielen, wenn der Gasstrom die Wärmeverluste soweit ausgleicht, daß immer beide Phasen nebeneinander vorhanden sind. Es stellte sich jedoch heraus, daß dieses umständliche Verfahren gar nicht notwendig war, sondern die gewünschte Temperatur mit der geforderten Konstanz bereits durch Regulierung des Gasstroms allein eingestellt werden konnte. Das kalte Gas wurde durch Verdampfen von flüssigem Stickstoff mittels einer elektrischen Heizung erzeugt und durch ein Vakuummantelrohr in den Kryostaten geleitet. Die sich einstellende Endtemperatur hängt von der Stärke der Heizung ab. Allerdings war es nicht möglich, allein dadurch einen stationären Zustand zu erhalten, daß man das System sich selbst überließ, sondern es war auch nach längerer Wartezeit immer ein langsamer Temperaturanstieg zu beobachten. Um nun eine Meßkurve aufzunehmen, wurde der Heizstrom geringfügig erhöht, wodurch die Temperatur zunächst sank und dann ein flaches Minimum durchlief, so daß in der zur Messung benötigten Zeit (etwa 1 min) eine sehr hohe Temperaturkonstanz herrschte.

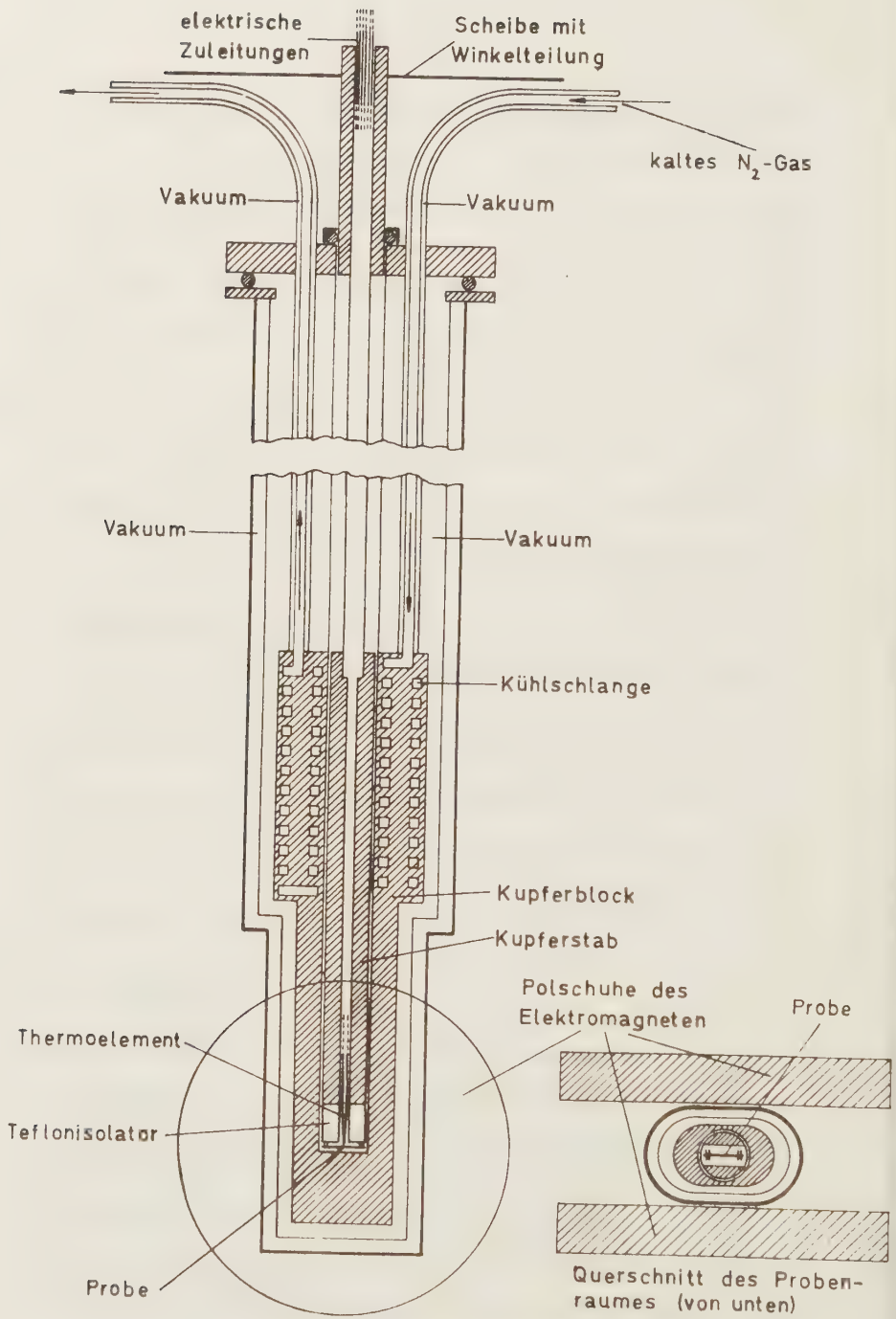


Abb. 12. Kryostat für Probe im Magnetfeld

Im Probenraum befand sich atmosphärische Luft, die den Wärmekontakt zwischen der Probe und dem sie umgebenden kalten Metall herstellte. Versuche, eine so dünne Folie zur besseren Wärmeübertragung in ein Flüssigkeitsbad zu tauchen, ergaben eine wahrscheinlich durch Blasenbildung hervorgerufene Unruhe in der Meßanzeige, deren Stärke mit dem zu erwartenden Effekt vergleichbar war.

3.4. Die Präparation der Proben

Da sich NiH_β nur in einer begrenzten Schichtdicke erzeugen läßt, bestand das Ausgangsmaterial aus dünnen Nickelfolien. Während diese bisher für solche Zwecke immer durch Walzen hergestellt worden waren, ergab sich jetzt die Gelegenheit, vom Kristalllabor der Kernforschungsanlage Jülich epitaktisch auf NaCl-Kristalle aufgedampfte einkristalline Schichten der gewünschten Dicke zu erhalten. Es gab noch keine Untersuchungen darüber, wie sich Ni-Einkristalle bei Wasserstoffbeladung verhalten würden. Wegen der mit einer starken plastischen Verformung verbundenen Gitteraufweitung ist eine Zerstörung der einkristallinen Struktur zu erwarten, was später von Hutter durch Laue-Aufnahmen bestätigt wurde [49]. Trotzdem hat die Verwendung solcher einkristalliner Folien den Vorteil, daß definiertes Ausgangsmaterial verwendet wird, was bei Walznickel nicht der Fall ist. An einen Nachweis der Anisotropie des Magnetwiderstandes von NiH_β im Hochfeldbereich auf Grund der Struktur der Fermioberfläche war dagegen nicht zu denken, da dazu die Züchtung von NiH_β -Einkristallen mit sehr kleinem Restwiderstand notwendig ist, wofür es noch

kein Verfahren gibt.

Bei Einkristallfolien ergab sich eine sehr viel kleinere Eindringtiefe des Wasserstoffs als bei polykristallinem Material. Um eine vollständige Beladung zu erzielen, die wegen der sonst auftretenden Überdeckung durch den relativ großen ferromagnetischen Effekt für Magnetwiderstandsmessungen an NiH_β unbedingt erforderlich ist, wurde eine Foliendicke von $2\text{ }\mu\text{m}$ gewählt. Allerdings geht die Entgasung bei dieser kleinen Dicke sehr rasch vor sich, so daß in der nicht beliebig zu verkürzenden Zeit zwischen Beladungsschluß und Einfrieren der Probe ein erheblicher Teil des eingelagerten Wasserstoffs verloren gehen kann. Dieser Nachteil wurde durch eine überlange Beladungsdauer (etwa 20 Std) ausgeglichen, nach der erfahrungsgemäß [50] - offenbar durch eine sich während der Elektrolyse bildende Oberflächenschicht - die Entgasung stark gehemmt ist.

Die Schichten waren als Streifen der Breite $0,5\text{ mm}$ aufgedampft worden. Sie konnten von ihrem Träger mit Wasser abgelöst werden. Die dadurch erhaltenen freitragenden Folien waren infolge von Eigenspannungen gekrümmt, weswegen sie 3 Stunden bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ in Wasserstoffatmosphäre zwischen ebenen Tonerdeplatten getempert wurden. Sie hatten nach dieser Vorbehandlung ein Restwiderstandsverhältnis von 50 [51].

Der Aufbau der Probenhalterung ist aus Abb. 12 ersichtlich. Am Ende des Kupferstabes, der in den Kupferblock eingepaßt ist und durch dessen Bohrung die Zuleitungsdrähte laufen, ist ein Teflonklötzchen eingelassen, das die 4 Kontakte trägt. Sie sind, um Zwischenkontakte zu vermeiden, direkt

aus den Enden der Zuleitungen, die aus 0,3 mm starken Kupferdrähten bestehen, gebogen.

Die Kontaktierung mußte nicht nur eine einwandfreie elektrische Verbindung gewährleisten, sie durfte auch den elektrolytischen Beladungsvorgang nicht chemisch stören. Daher kam ein Anlöten nicht in Frage, da keines der hier verwendbaren Lotmaterialien diese Bedingung erfüllt. Punktschweißen auf elektrischem Wege oder durch einen gepulsten Hochleistungslaser erwies sich bei diesen dünnen Folien als nicht praktikabel. Es wäre möglich gewesen, die Einkristallfolien beim Aufdampfen mit Föhnchen zu versehen, jedoch ist die Manipulierung eines so empfindlichen Gebildes äußerst schwierig.

Daher wurde ein Verfahren entwickelt, die Proben auf elektrolytischem Wege zu kontaktieren. Es beruht darauf, aus einem Galvanisierbad Nickel gleichzeitig auf die Folie und die Kontakte abzuscheiden, bis dadurch eine Verbindung zwischen beiden hergestellt ist. Das geht nur mit sehr dünnen Folien, die glatt und dicht auf den Kontaktflächen aufliegen. Eine Schwierigkeit besteht darin, daß auf eine Nickeloberfläche abgeschiedenes Nickel wegen deren stets vorhandenen Oxidschicht nicht fest haftet [52], was sich aber durch eine Zwischenvergoldung leicht beheben läßt.

Von den so präparierten Nickelproben konnte jetzt der Magnetwiderstand gemessen werden. Dazu mußten sie parallel und senkrecht zum Feld orientiert werden. Dies geschah unter Ausnutzung der Eigenschaft, daß der Widerstand im Longitudinalfall am größten ist.

Zur Umwandlung in NiH_β wurden die Proben in 1 n H_2SO_4 mit 0,2 g Thioharnstoff pro Liter elektrolytisch mit Wasserstoff beladen [2], danach schnell getrocknet und in flüssigem Stickstoff abgekühlt. Aus diesem erfolgte die Überführung in den bereits vorgekühlten Kryostaten.

4. Meßergebnisse

Der Widerstand der aus Ni bzw. NiH_β bestehenden Proben wurde in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld B_0 für verschiedene Temperaturen im Bereich zwischen 77 K und 240 K gemessen. Um für NiH_β einen eventuellen Unterschied zwischen longitudinalem und transversalem Magnetwiderstand besser erfassen zu können, erfolgte für jeden der Winkel 0° , 10° , 20° ,, 90° zwischen Stromrichtung und Feld die Aufnahme einer Kurve. Aus diesem umfangreichen Meßmaterial seien einige charakteristische Beispiele herausgegriffen, die in den folgenden Abbildungen gezeigt werden.

4.1. Magnetwiderstand von Ni und NiH_β im Vergleich

Die Temperatur, bei der die in Abb. 13 dargestellten Kurven aufgenommen worden sind, ist einerseits so niedrig, daß NiH_β in einem Zeitraum von mehreren Tagen nicht merklich zerfällt, andererseits aber hoch genug, um für Ni einen negativen Magnetwiderstand beträchtlicher Größe (Steigung $-2 \cdot 10^{-3} \text{ T}^{-1}$) zu erhalten.

Das Kurvenbild für die verwendeten Nickeleinkristallfolien weicht unterhalb der Sättigung erheblich von dem für polykristallines Material (Abb. 9) ab. Bedingt durch die Herstellung war die große Folienoberfläche eine (100)-Ebene. Die Feldrichtung war stets parallel zu ihr, der Strom floss immer in einer [100]-Richtung. Unter diesen Voraussetzungen stimmen die Sättigungswerte für den longitudinalen und den transversalen Widerstand recht gut mit denen von Döring [39] überein.

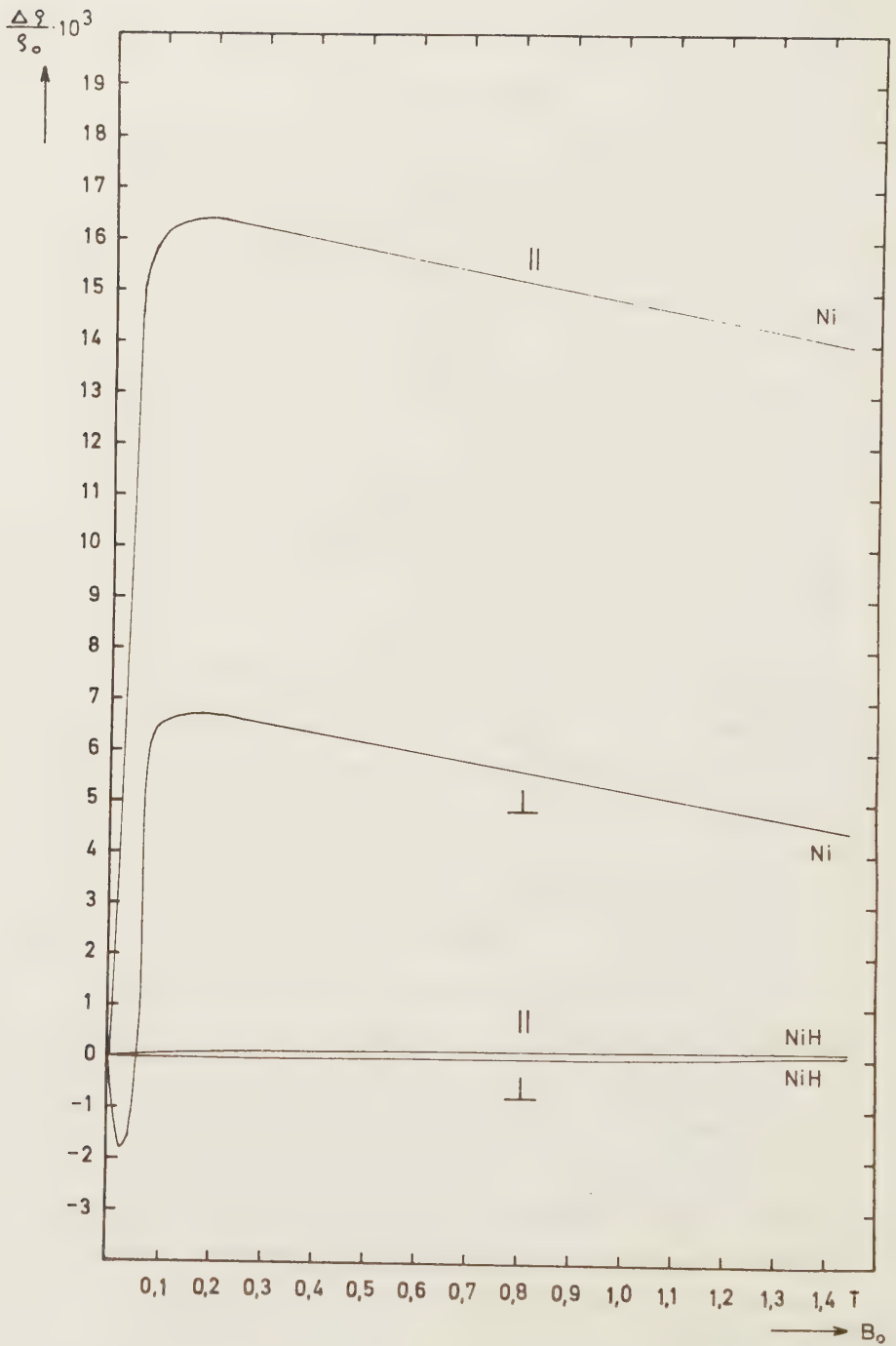


Abb. 13. Magnetwiderstand von Ni und NiH bei 213 K

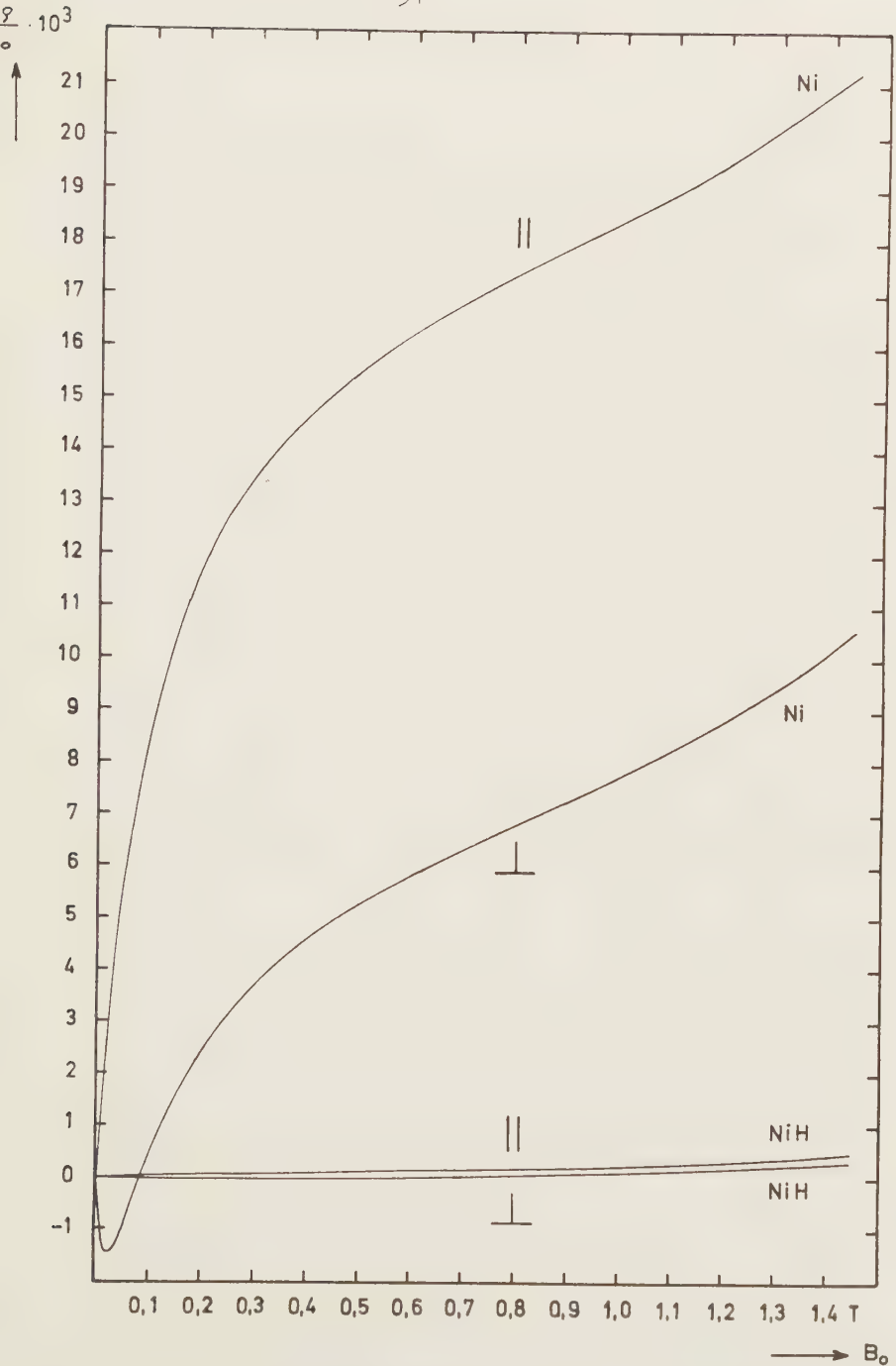


Abb. 14. Magnetwiderstand von Ni und NiH bei 77 K

Wenn man wie in Abb. 13 den Magnetwiderstand von NiH_β im gleichen Maßstab wie den von Ni aufträgt, so ist für ihn eine Feldabhängigkeit fast nicht zu erkennen. Dieses Ergebnis entspricht völlig der Tatsache, daß durch die Einlagerung des Wasserstoffs in Ni dessen ferromagnetische Eigenschaften aufgehoben werden. So kann insbesondere mit Sicherheit ausgesagt werden, daß NiH_β keinen negativen Magnetwiderstand besitzt. Er wurde bei keiner der untersuchten Proben bis zu den höchsten Temperaturen, die gerade noch Messungen zuließen, beobachtet.

Die geringe Aufspaltung der beiden Kurven hat ihre Ursache offenbar in einer nicht vermeidbaren geringfügigen Entgassung, da im Gegensatz zu nichtferromagnetischen Metallen die Kurve für den longitudinalen Fall über der für den transversalen liegt. Abgesehen von dieser Unvollkommenheit ist sicher, daß die ferromagnetische Widerstandsanisotropie verschwunden ist, wie es sein muß, wenn es keine ferromagnetischen Domänen mehr gibt.

Die Messungen wurden auf tiefere Temperaturen ausgedehnt, um eine eventuelle Temperaturabhängigkeit des Magnetwiderstandes von NiH_β festzustellen. Bei Ni verschwindet mit sinkender Temperatur der negative Magnetwiderstand oberhalb der Sättigung und der von der Lorentzkraft verursachte positive macht sich bemerkbar. In Abb. 14 erkennt man, daß er bereits bei 77 K im oberen Drittel der Abszisse dominiert; dieses Kurvenstück läßt sich an eine Parabel mit dem Scheitel im Nullpunkt des Feldes anpassen. Die Kurven für NiH_β haben sich im Vergleich zu denen für höhere Temperaturen nur wenig verändert, man erkennt aber hier deut-

lich, daß sie leicht nach oben gekrümmt sind.

4.2. Genauere Analyse des Magnetwiderstandes von NiH_β

Das Ziel der Arbeit war, Ni und NiH_β in dem Temperaturbereich zu vergleichen, in dem der Magnetwiderstand von Ni vorwiegend vom Ferromagnetismus bestimmt ist, also festzustellen, welche Art von Magnetwiderstand nach der Beseitigung der ferromagnetischen Magnetisierung zum Vorschein kommt. Dieser ergab sich erwartungsgemäß bei so hohen Temperaturen als sehr klein, so daß zur Analyse der Kurven das volle Auflösungsvermögen der Apparatur ausgenutzt werden mußte. Das Ergebnis ist in Abb. 15 dargestellt, in der die Abszisse entsprechend der vermuteten parabolischen Form der Kurven quadratisch geteilt ist. Bei den für 213 K erhaltenen (oben) ist nur eine ansteigende Tendenz im oberen Feldbereich zu erkennen. Ihr übriger Verlauf legt den Verdacht nahe, daß hier dem Magnetwiderstand von reinem NiH_β der von kleinen Mengen Ni überlagert ist. Die Probe verliert zwischen Beladungsschluß und Einfrieren etwas Wasserstoff. Man kann sie sich danach näherungsweise aus einer Folie aus reinem NiH_β und zwei einhüllenden dünnen Folien aus reinem Ni zusammengesetzt denken. Eine Widerstandsberechnung nach diesem Parallelschaltungsmodell gibt qualitativ sehr gut den gemessenen Kurvenverlauf wieder, wenn man den von NiH_β als rein parabolisch annimmt.

Wenn NiH_β also den normalen quadratischen Magnetwiderstand wie ein nichtferromagnetisches Metall besitzt, so ist anzunehmen, daß dieser mit abnehmender Temperatur gemäß der Kohlerschen Regel größer wird und sich damit immer besser

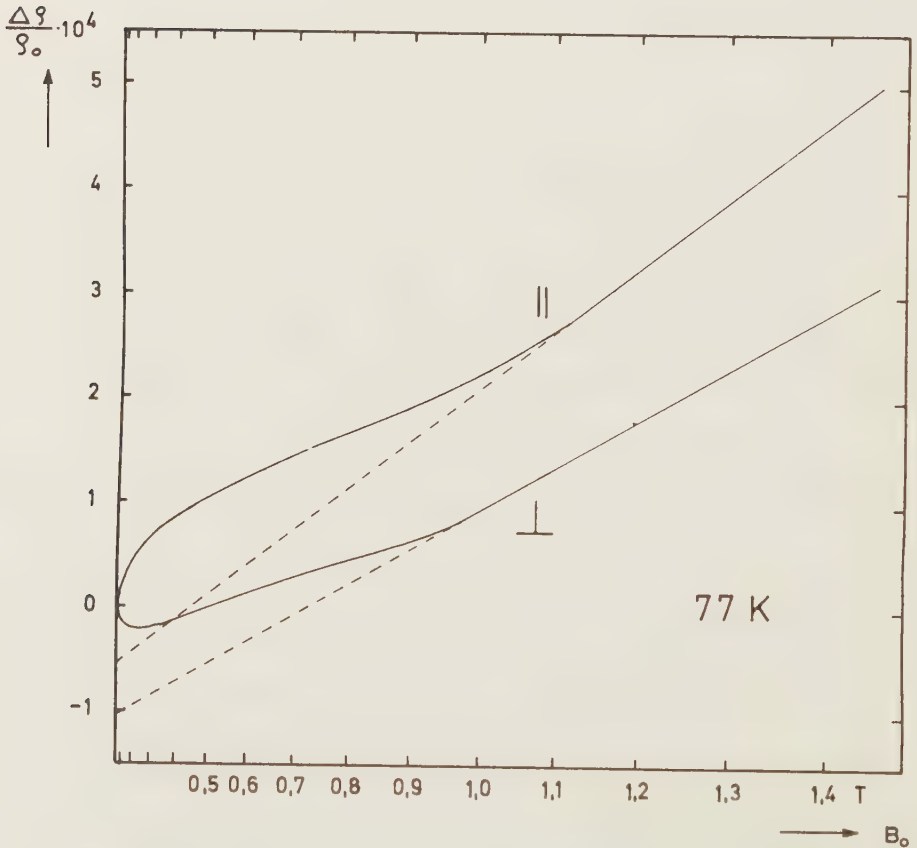
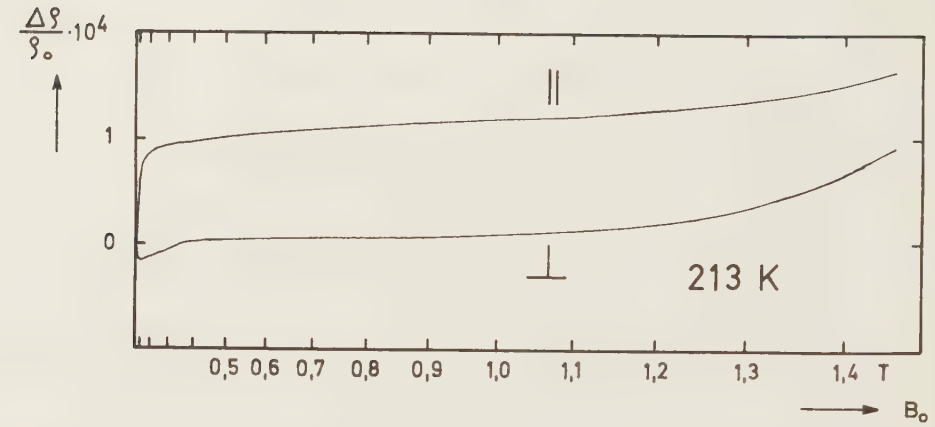


Abb. 15. Magnetwiderstand einer mit H beladenen Ni-Einkristallfolie (quadrat. Maßstab)

von dem des entgasten Nickels trennen läßt. Tatsächlich wird in dem verwendeten Abszissenmaßstab mit sinkender Temperatur ein immer größer werdendes Kurvenstück von hohen Feldern abwärts linear.

Eine quantitative Bestimmung der Steigung dieses Kurvenstücks ist jedoch für die Temperaturen, bei denen der Magnetwiderstand von Ni vom Ferromagnetismus bestimmt ist, mit einem großen systematischen Fehler behaftet. Die überlagerte lineare Widerstandsabnahme des entgasten Ni verursacht nämlich an der Stelle der Kurve für NiH_β , wo die quadratische Zunahme zu überwiegen beginnt, einen zu steilen Anstieg. Man ist daher auf Messungen bei Temperaturen angewiesen, die so tief sind, daß dieser Einfluß des Ni nicht mehr vorhanden ist. Für 77 K ergibt sich bei linearer Extrapolation auf das Feld Null eine relative Widerstandsänderung von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ für eine Feldänderung von 1,45 T (Abb. 15, unten). Man könnte gegen diese Bestimmung einwenden, daß der quadratische Magnetwiderstand allein auf das entgaste Ni zurückzuführen sei. Es läßt sich jedoch aus der noch vorhandenen ferromagnetischen Widerstandsanisotropie abschätzen, daß dessen Anteil nur etwa ein halbes Prozent beträgt. Eine Berechnung nach dem oben angegebenen Parallelschaltungsmodell ergab einen Effekt, der wesentlich kleiner als der beobachtete ist.

Abgesehen von der Verfälschung durch nicht ganz vollständige Beladung und von der Unsicherheit wegen der Kleinheit des Effekts ist somit auf eine quadratische Abhängigkeit des Widerstands vom Feld für NiH_β zu schließen. Auch in bezug auf diese Eigenschaft wird Ni also durch die Einla-

gerung von Wasserstoff in der Weise verändert, daß es dem Nachbarmetall Cu ähnlich wird. Quantitativ ist allerdings bei NiH_β der Anstieg des Widerstandes mit der Feldstärke, wenn man diese gemäß der Kohlerschen Regel auf den jeweiligen spezifischen Widerstand normiert, sehr viel größer als bei Cu, was noch zu diskutieren ist.

Eine genauere Untersuchung des Magnetwiderstandes von NiH_β erfolgt am besten bei möglichst tiefen Temperaturen. Sie wurde parallel zu dieser Arbeit von K.-A. Kohler (nicht identisch mit dem Entdecker der gleichnamigen Regel!) durchgeführt [53]. Es bestätigte sich die quadratische Abhängigkeit, bei 77 K stimmen die Meßergebnisse überein.

Ein Vergleich des longitudinalen und transversalen Magnetwiderstandes in Abb. 15 scheint einen Unterschied zwischen beiden zu ergeben. Er ist jedoch nicht größer als die Streuung der Meßwerte für jeweils eine Orientierung. Daher wurden $\vartheta_\perp$ und $\vartheta_\parallel$ unter Hinzunahme der Meßergebnisse für die Zwischenwinkel durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf die Voigt-Thomson-Formel (2.4) optimal bestimmt. Daraus ergab sich, daß sie mit einer statistischen Unsicherheit von nur 7 % einander gleich sind.

4.3. Bemerkungen zu den Ergebnissen mit einkristallinen Folien

Die Meßergebnisse können auch Aussagen darüber liefern, wie sich Einkristallfolien durch die Wasserstoffbeladung verändern. In 3.4 wurde festgestellt, daß wegen der großen Gitteraufweitung mit einer Zerstörung der einkristallinen Struktur zu rechnen sei. Dies kann man allerdings wegen der

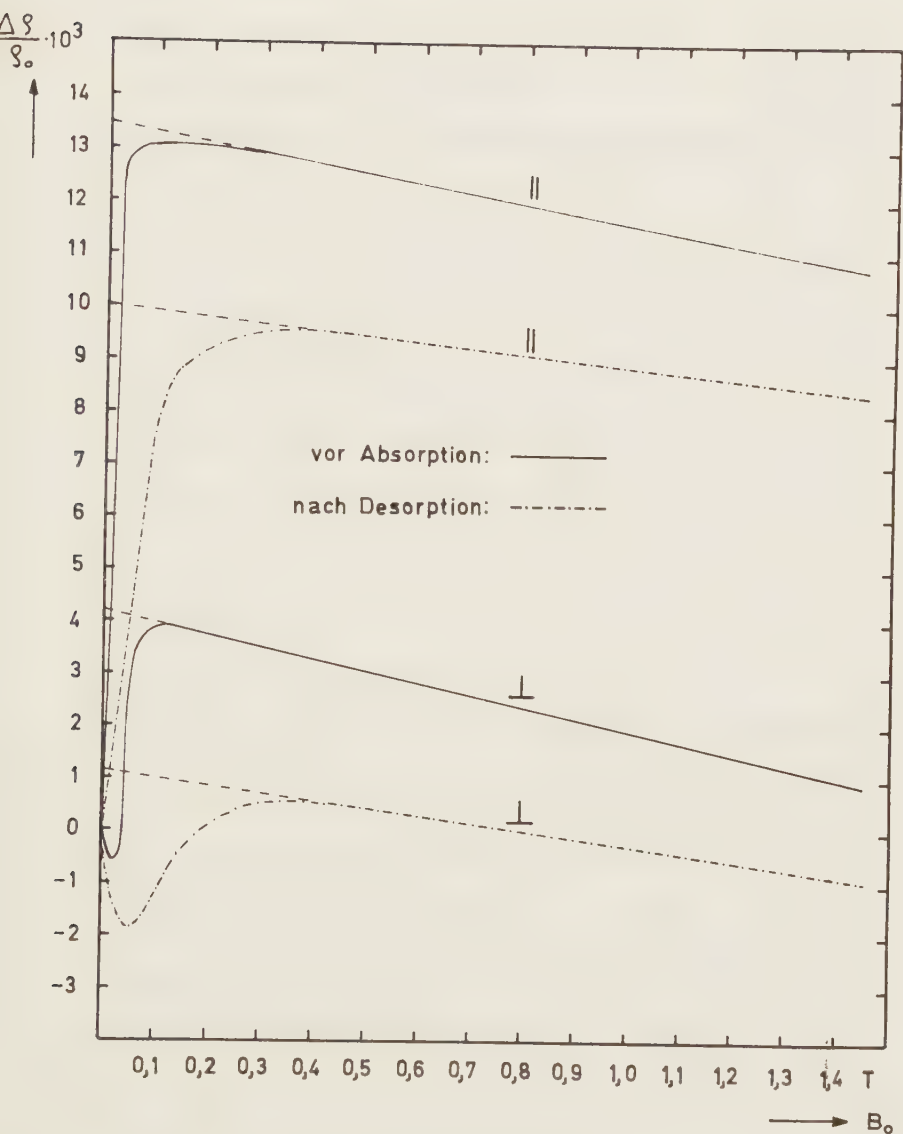


Abb. 16. Magnetwiderstand einer Ni-Einkristallfolie vor und nach Absorption mit anschließender Desorption von Wasserstoff (Meßtemperatur 293 K)

notwendigen Beschränkung auf den Niedrigfeldbereich durch Magnetwiderstandsmessungen an NiH_β nicht direkt nachweisen. Es besteht aber die Möglichkeit, daß der Zustand einer entgasten Probe auf ihre Vorgeschichte schließen läßt. Deren durch den Ferromagnetismus bedingte Anisotropie des Magnetwiderstandes ist leicht zu messen. Das Ergebnis zeigt Abb. 16. Entgegen der Erwartung, daß der Einkristall durch die auf die Beladung folgende Entgasung eigentlich noch mehr zerstört werden müßte, hat das Kurvenbild im wesentlichen denselben Charakter wie das einer unbehandelten Folie. Daher ist anzunehmen, daß die entgaste Folie zumindest teilweise noch einkristallin ist.

Die Frage, welche Struktur denn nun das aus Ni-Einkristallen hergestellte Hydrid wirklich habe, verlangte nach einer eigenen Untersuchung. Zu diesem Zweck wurden von Hutter Laue-Aufnahmen während der Beladung und anschließenden Entgasung von einkristallinen Folien gemacht [49]. Das Ergebnis war aber negativ, d.h., im vollbeladenen Zustand lieferte die Probe keine Reflexe mehr. Bei der Entgasung traten sie im Einklang mit den Magnetwiderstandsmessungen wieder auf. Durch den Entgasungsvorgang findet also offenbar eine Rekristallisation statt. Eine Erklärung dafür wurde noch nicht gefunden. Die Untersuchungen werden fortgeführt.

5. Diskussion

5.1. Bandstruktur, Fermioberfläche und Zustandsdichte von Nickel

Die Energiebänder des Nickels sind nach den ersten qualitativen Überlegungen von Mott (s. 1.2) oft berechnet worden. Eine Literaturübersicht neuerer Arbeiten bietet der review article von Visscher und Falicov [54]. Die Mehrzahl von ihnen verwendet das APW-Verfahren mit einem "muffin tin"-Potential, nur wenige benutzen die tight binding-Methode. Vor- und Nachteile dieser beiden Berechnungsverfahren bezüglich der Übergangsmetalle werden von Friedel diskutiert [55]. Danach erlaubt die muffin tin-Näherung zwar fast exakte Rechnungen, geht aber von zu stark vereinfachten und für die Übergangsmetalle nicht zutreffenden Voraussetzungen aus, während die tight binding-Methode insbesondere die Überlappung der atomaren Wellenfunktionen berücksichtigt, aber nur eine grobe Abschätzung der dem Experiment zugänglichen Größen erlaubt. Allerdings ist der letztere Nachteil inzwischen weitgehend beseitigt worden [56].

Mit der so verbesserten tight binding-Methode führten Langlins und Callaway ihre Bandberechnung des Nickels aus [57], die später von Callaway und Wang selbstkonsistent gemacht wurde [58]. Diese Arbeiten sind vor allem deswegen von Interesse, weil sie den Ferromagnetismus mit einschließen, d.h. die Bänder werden für die beiden Spinrichtungen getrennt berechnet. Eine Aufspaltung zwischen den beiden Bandsystemen ergab sich durch Anwendung eines von Slater et al. angegebenen lokalen Austauschpotentials [59], das die Wirkung der mittleren Dich-

te $\varphi_{\vec{r}}(\vec{r})$ aller Elektronen mit dem Spin $\vec{\sigma}$ in der Umgebung des Ortes $\vec{r}$ auf ein einzelnes Elektron beschreibt.

Abb. 17 zeigt das Ergebnis. Von den insgesamt 6 Bändern für jede Spinrichtung haben das niedrigste und das höchste sp- und die dazwischen liegenden d-Charakter. Eine strenge Trennung ist wegen der mehrfachen Hybridisierung nicht möglich.

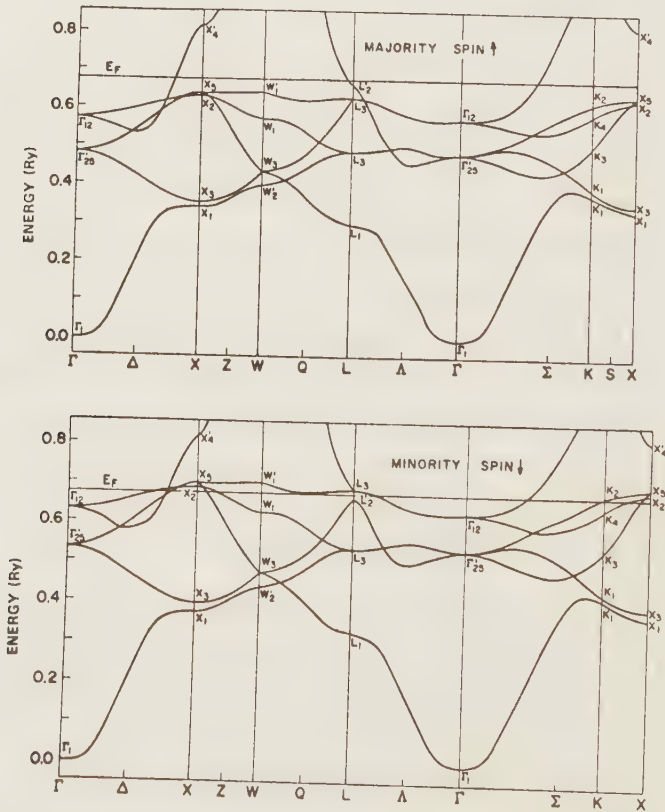


Abb. 17

Berechnete Energiebänder von Nickel für die Elektronen beider Spinrichtungen (aus [58])

Trotzdem ist die Mott'sche Vorstellung von einem schmalen d-Band und einem es überlappenden breiten sp-Band bestätigt. Ein ungefähres Maß für die Breite des d-Bandes ist der Abstand $X_{5\downarrow} - X_{1\uparrow} = 4,9$ eV, für die des sp-Bandes $X_4 - \Gamma_1 = 11,1$ eV. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß nur die d-artigen Zustände für beide Spinrichtungen eine (allerdings nicht konstante) Aufspaltung zeigen, während die der s- und p-artigen Zustände im Vergleich dazu vernachlässigbar klein ist. Ebenfalls in Übereinstimmung mit dem einfachen Schema von Abb. 2 liegen für die Majoritätsspinrichtung alle d-Bänder unter der Fermigrenze, für die Minoritätsspinrichtung einige darüber.

Dementsprechend besteht die Fermioberfläche (Abb. 18) für die $\uparrow$ -Elektronen nur aus einem Blatt, das von dem obersten Band gebildet wird. Das Eintauchen desselben unter die Fermigrenze bei L_2^1 ergibt schmale Hälse, die die Mitten der hexagonalen Begrenzungsflächen der 1. Brillouinzone durchstoßen. Sie wurden zuerst experimentell von Reed und Fawcett [29] durch Hochfeld-Magnetwiderstandsmessungen, aus deren Ergebnis die Existenz von offenen Bahnen folgte, gefunden. Dieses Blatt hat also qualitativ die gleiche Gestalt wie die Fermioberfläche von Kupfer (s. Abb. 21). Der berechnete Durchmesser der Hälse stimmt gut mit dem von Tsui aus dem de Haas-van Alphen-Effekt ermittelten [60] überein.

Für die Minoritätsspinrichtung ist die Fermioberfläche wesentlich komplizierter. Die kleinen Lochtaschen bei X_1 , die mit dem X_5 -Niveau verbunden sind, wurden ebenfalls experimentell gefunden [60], alle anderen Teile dagegen nicht. Da sich

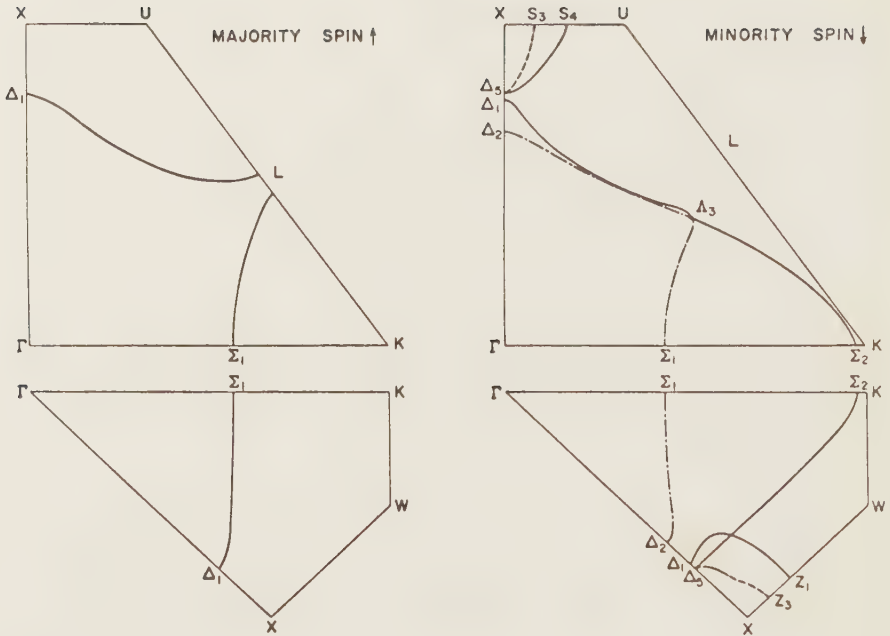


Abb. 18

Charakteristische Schnitte durch die aus den Bändern (Abb. 17) ermittelte Fermioberfläche von Nickel (aus [58])

die etwas größeren Lochtaschen bei X eigentlich hätten bemerkbar machen müssen, schließen die Autoren [57] die Möglichkeit einer etwas höheren Lage des Fermi-niveaus (zwischen X_2 und X_5) nicht aus. Von den verbleibenden großen Blättern enthält das bei K fast berührende die Mehrzahl der für den Ferromagnetismus verantwortlichen d-Löcher, während das weit im Innern liegende sp-Anteile besitzt und somit dem einen Blatt für die $\uparrow$ -Elektronen entspricht. Eine Streuung der Elektronen des letzteren Blatts in die Löcher des ersten

ist teilweise mit verschwindend geringer Änderung des Quasiimpulses möglich, womit der hohe elektrische Widerstand verständlich wird.

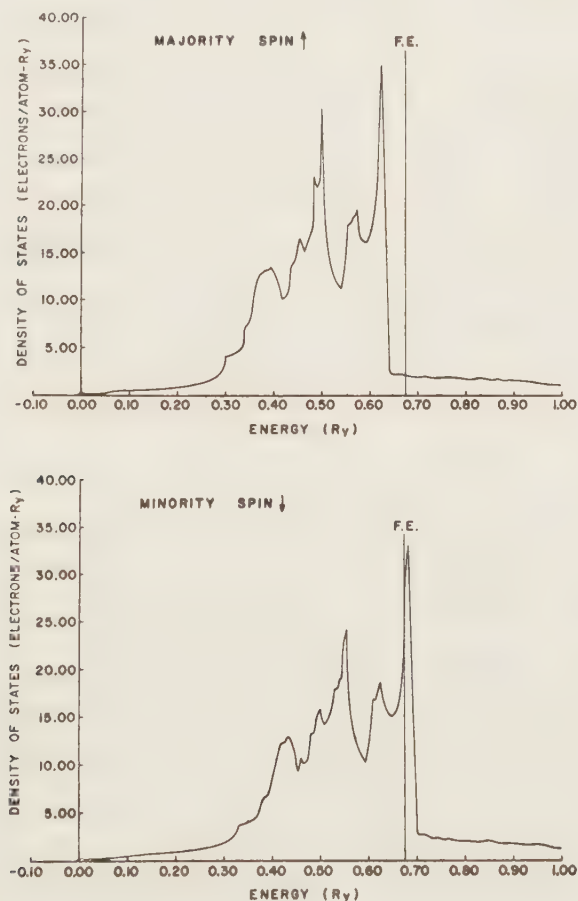


Abb. 19

Berechnete Zustandsdichte von Nickel (aus [58])

Die Darstellung der Zustandsdichte (Abb. 19) läßt die starke Strukturierung des in Abb. 1 nur schematisch gezeichneten

"d-Höckers" erkennen. Die rechte Flanke fällt entsprechend dem zwischen X_5 und W_1' nahezu waagerecht verlaufenden höchsten d-Band sehr steil ab. Die Lage der Fermigrenze auf der linken Seite des höchstgelegenen Maximums widerspricht dem experimentellen Ergebnis der hohen negativen Thermospannung von Nickel (s. 1.3.4). Außerdem ist der sich aus der Zustandsdichte an der Fermigrenze ergebende Wert der elektrophysikalischen spezifischen Wärme kleiner als der kalorimetrisch gemessene. Auch diese beiden Tatsachen sprechen dafür, daß die Fermienergie wirklich die oben vermutete Lage zwischen X_2 und X_5 hat. Sie sollte in der Zustandsdichtekurve ein wenig rechts von der Spitze des höchsten Maximums liegen, was auch der qualitativen Vorstellung von Mott (s. Abb. 1) entspricht.

5.2. Zu erwartende Änderungen der Bandstruktur von Nickel bei Einlagerung von Wasserstoff

Zunächst sollen die in das Nickelgitter eingebauten Wasserstoffatome nichts weiter bewirken als eine Erhöhung der Elektronenzahl. Bei einer schematischen Anwendung des rigid band-Modells würde daraus lediglich eine Anhebung der Fermigrenze resultieren. In Wirklichkeit verschwindet aber mit der notwendigerweise erfolgenden Absättigung aller Spins auch die Austauschwechselwirkung und damit die Aufspaltung der Bänder. Im wesentlichen wird sich eine starre gegenseitige Verschiebung der d-Band-Komplexe abspielen, nur an den Stellen mit starker Mischung von d-artigen mit sp-artigen Zuständen (z.B. L_3) ergibt sich eine Deformation. Der Endzustand wird sein, daß sich das Minoritätsspinbandsystem dem Majoritätsspinband-

system angeglichen hat. Er ist erreicht, wenn gerade soviel Wasserstoff zugeführt wird, wie zur Aufhebung der spontanen Magnetisierung notwendig ist, aber eine experimentelle Realisierung der Zwischenzustände ist wegen der Löslichkeitslücke (s. 1.1) nicht möglich.

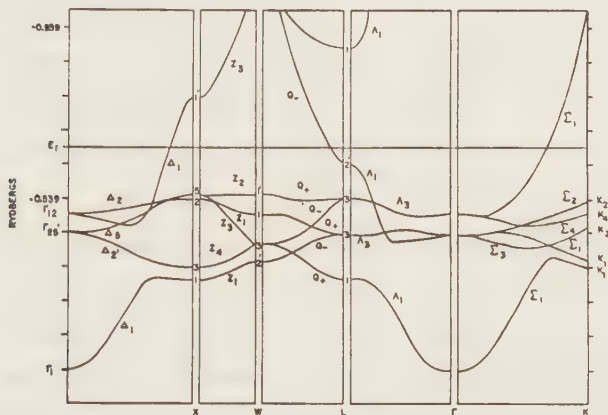


Abb. 20

Berechnete Bandstruktur von Kupfer (aus [61])

Wie sich eine weitere Elektronenzufuhr bis zu der durch Wasserstoffeinlagerung möglichen maximalen Besetzung von einem Elektron pro Nickelatom auswirken könnte, zeigt ein Vergleich mit der von Burdick [61] berechneten Bandstruktur von Kupfer (Abb. 20). Man kann sie sich tatsächlich im wesentlichen aus der für die Majoritätsspinrichtung von Nickel durch Anhebung der Fermigrenze entstanden denken. Diese Entsprechung wurde bereits von Ehrenreich et al. vermutet [30], die damit aus den damals bekannten Ergebnissen für paramagnetisches Nickel die ferromagnetische Spinaufspaltung konstruierten und u.a. ein qualitativ mit dem aus [58] übereinstimmendes Bild der

Fermioberfläche erhielten.

Von dieser Fermioberfläche werden sich bei Erhöhung der Elektronenzahl zunächst nur die Blätter für die Minoritätsspinrichtung ändern. Die Löcher werden aufgefüllt, so daß die zu ihnen gehörigen 3 Stücke verschwinden. Das weit im Innern liegende Blatt baucht sich weiter aus, bis aus der Beule bei

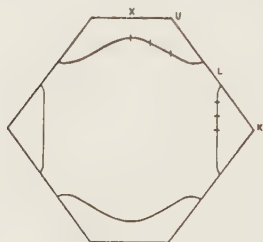


Abb. 21

Schnitt durch die
Fermioberfläche
von Kupfer (aus [61])

Λ ein bei L berührender Hals geworden ist. Damit sind die Flächen für beide Spinrichtungen gleich geworden. Die Anhebung der Fermienergie durch weitere Elektronenzufuhr hat eine relative Absenkung von L_2^1 zur Folge, wodurch der Halsquerschnitt vergrößert wird. Auch in dieser Beziehung wird das Nickel durch Auffüllung mit Elektronen dem Kupfer ähnlich (Abb. 21).

Sieht man von der Wirkung des Austauschpotentials ab, so scheint also die Anwendung des rigid band-Modells durchaus realistische Ergebnisse zu liefern. Seine Grundlage ist die Annahme, daß das effektive Potential, in dem sich die 3d- und die 4s-Elektronen bewegen, unabhängig von deren Anzahl immer das gleiche ist. Es wird erzeugt von dem für alle 3d-Übergangsmetalle gleichen abgeschlossenen Atomrumpf (Ar) und einem Beitrag der quasifreien Elektronen selbst, der darin besteht, durch eine ihrer Anzahl entsprechende Abschirmung der unterschiedlichen Kernladungen diese in ihrer Wirkung auszugleichen. Das letztere ist für die Gültigkeit des rigid band-Modells sehr wesentlich, es zeigt auch die Grenzen sei-

ner Anwendbarkeit. Das richtige Funktionieren der Abschirmung hängt nämlich sehr empfindlich vom Besetzungsverhältnis der d- und s-Bänder ab, wie aus einer Arbeit von Snow et al. hervorgeht [62]. Sie berechnen die Bandstruktur von (paramagnetischem) Nickel für verschiedene Konfigurationen $3d^{10-x} 4s^x$ mit dem Ergebnis, daß die Bänder keineswegs starr in bezug auf die Änderung von x sind. Insbesondere verschieben sich die sp-Bänder relativ zur Fermigrenze, während die Bewegung der d-Bänder vergleichsweise schwach ist. Die Hälse des einen Blatts der Fermioberfläche treten nur für $0,5 \leq x \leq 1,0$ auf.

Es ist zu prüfen, ob die Voraussetzung des unveränderten effektiven Potentials bei der realen Einlagerung von Wasserstoffatomen in das Nickelgitter erfüllt sind. Dagegen sprechen die erhebliche Gitteraufweitung und die Lokalisierung der zusätzlichen positiven Ladung außerhalb der Atomrümpfe des Nickels. Dem ersten Einwand kann man entgegen, daß auch die Gitterkonstante von Kupfer größer ist als die von Nickel (3 %). Bezüglich des zweiten hilft ein Vergleich mit Palladiumhydrid, in dem nach einer Abschätzung von Duhm die effektive Ladung des Protons wegen der Abschirmung durch Elektronen nur $1/20$ der Elementarladung beträgt [63].

Eine quantitative Berechnung der Energiebänder von Nickelhydrid, die diese beiden Einflüsse berücksichtigt, wurde von Switendick durchgeführt [64]. Die sich ergebende Bandstruktur ist in Abb. 22 dargestellt. Beim Vergleich mit den Bändern für die f-Elektronen von Nickel (Abb. 17) fällt sofort die Absenkung des unteren Teils des sp-Bandes auf, die zu einer Bandlücke führt. Die Ursache liegt in der Hybridisie-

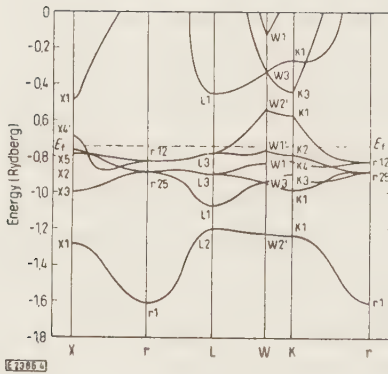


Abb. 22

Berechnete Bandstruktur von
Nickelhydrid (aus [64])

rung dieses Bandes mit
niedrigliegenden Zustän-
den der Protonen und in
der Vergrößerung der
Gitterkonstante. Daß
durch die letztere eine
Erniedrigung der Energie
des sp-Bandes im Sinne
eines Übergangs zum frei-
en Atom zu erwarten ist,
wurde bereits von Hume-
Rothery aus der Tatsache,
daß in Cu gelöste Ni-Atome

Paramagnetismus zeigen, geschlossen [65].

Die berechnete Zustandsdichte (Abb. 23) ergab einen relativ hohen Wert an der Fermigrenze, der gut mit dem kalorimetrisch von Wolf und Baranowski ermittelten [26] übereinstimmt. Dieses Ergebnis ist aber wegen der großen Unsicherheit in der Berechnung der Fermienergie sicher zufällig. Es widerspricht außerdem dem Bild der Energiebänder (Abb. 22), in dem das Fermi-niveau deutlich über dem den steilen Abfall der Zustandsdichte verursachenden höchsten d-Band liegt. Eine geringfügige Erhöhung gegenüber der Majoritätsspinrichtung von Ni ist allerdings zu erwarten, da das die Fermigrenze durchsetzende obere sp-Band weniger steil ist.

Ebenfalls aus Abb. 22 erkennt man, daß die Fermioberfläche von NiH_6 aus einem einzigen Blatt besteht und qualitativ die Gestalt von der des Kupfers hat. Auch die Hälse haben einen größeren Durchmesser als für Nickel. Insgesamt wird das

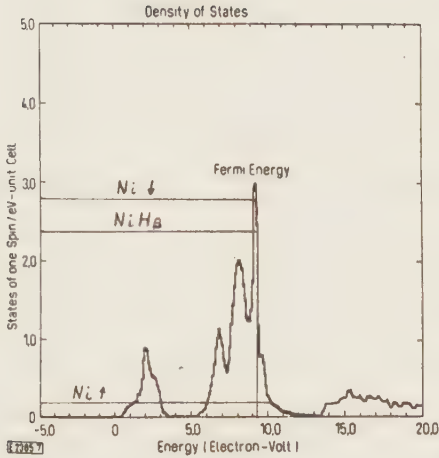


Abb. 23

Berechnete Zustandsdichte von Nickelhydrid (aus [64]). Ein-gezeichnet wurden der im Text angegebene Wert an der Fermi-grenze und zum Vergleich die dem Meßergebnis aus [54] ange-paßten Werte für Ni aus [58].

den. Die aus der energetischen Absenkung dieser sp-Zustände abzuleitende Folgerung, daß die spontane Magnetisierung erst bei einem Wasserstoffgehalt von etwa 90 % verschwindet, ent-spricht nicht den bisherigen Meßergebnissen (s. 1.3.1).

5.3. Folgerungen aus dem Verschwinden des negativen Magnet-widerstandes

Mit magnetischen und elektrischen Messungen können nicht al-le der im vorhergehenden Abschnitt diskutierten möglichen

rigid band-Modell in der Umgebung der Fermigrenze, die für alle die Lei-tungselektronen betref-fenden Messungen rele-vant ist, bestätigt. Insbesondere ergibt auch die Theorie dessen wich-tigste Konsequenz, die Auffüllung der d-Lücken mit Wasserstoffelektro-nen. Die einzig wesent-liche Abweichung davon, das Auftreten der Band-lücke zwischen dem tief-sten sp-Band und den d-Bändern, müßte noch ex-perimentell - etwa durch spektroskopische Messun-gen - nachgewiesen wer-

Veränderungen der Bandstruktur nachgewiesen werden. Sie erfassen nur die Elektronen in der Umgebung der Fermigrenze. Die zu erwartenden Aussagen betreffen im wesentlichen die Besetzung der freien d-artigen Zustände durch Elektronen des Wasserstoffs und die damit bei nicht allzu großer Deformation der Bänder verbundene Herabsetzung der Zustandsdichte an der Fermigrenze auf einen Wert, der einer Verschiebung derselben in den oberen Teil des sp-Bandes entspricht.

Nimmt man beides als gegeben an, so läßt sich auf Grund der daraus folgenden Beseitigung der Mottschen s-d-Streuung das Verschwinden des negativen Magnetwiderstandes zwanglos erklären. Es ist aber zu fragen, ob nicht auch andere Ursachen zu diesem Ergebnis führen können. Mit Sicherheit kann festgestellt werden, daß ohne das Vorhandensein einer starken Magnetisierbarkeit kein negativer Magnetwiderstand in dem zur Messung benutzten Temperaturbereich auftreten kann. Die Tatsache, daß NiH_p unmagnetisch ist, konnte bisher wegen des durch die kleine Eindringtiefe begrenzten Probenquerschnitts nur mit einer Genauigkeit von 10^{-3} nachgewiesen werden. Da die Widerstandsmessung von diesem Nachteil nicht betroffen ist und die durch Gl. (2.17) miteinander verknüpften Änderungen des Widerstandes und der Magnetisierung von gleicher Größenordnung sind, ist das Verschwinden der letzteren durch die hier vorliegenden Magnetwiderstandsmessungen bis auf 10^{-5} gesichert. Daraus folgt, daß NiH_p nicht einmal einen starken Paramagnetismus besitzen kann. Er sollte andernfalls mit dem von Palladium vergleichbar sein, dessen Magnetisierung bei 1,5 T etwa 1/500 von der des Nickels beträgt.

Wenn die spontane Magnetisierung des Nickels durch die Was-

serstoffeinlagerung allein auf Grund der Gitteraufweitung zerstört würde, müßte man dennoch annehmen, daß die d-Elektronen in NiH_β bei unverändert hoher Zustandsdichte an der Fermigrenze immer noch dem Einfluß einer - wenn auch abgeschwächten - Austauschwechselwirkung unterworfen sind. Auf diese Weise haben Mott und Jones den starken Paramagnetismus des Palladiums erklärt [12]. Über die Änderung der Austauschwechselwirkung mit dem Atomabstand ist nur eine grobe Abschätzung bekannt [66], nach der bei Ni durch eine Gitteraufweitung von 6 % nur eine geringfügige Abnahme zu erwarten ist. Es könnte also sein, daß NiH_β doch ferromagnetisch ist, wobei aber der Curiepunkt sehr viel tiefer liegt als der von Nickel. Ein solcher Curiepunkt von NiH_β wurde aber bis zur Temperatur des flüssigen Heliums nicht gefunden [67]. Auf jeden Fall müßte ein so starker Paramagnetismus vorhanden sein, daß ein negativer Magnetwiderstand nachweisbar wäre. Im Gegensatz zu dem von Palladium würde dieser bei NiH_β wegen dessen hohem Restwiderstand nicht durch den positiven überdeckt. Die Annahme, daß die Beseitigung der Magnetisierung des Nickels ohne Auffüllung der d-Lücken und ohne Verminderung der Zustandsdichte an der Fermigrenze zustande gekommen sein könnte, ist daher nicht zu halten.

Das mit hoher Empfindlichkeit nachgewiesene Verschwinden des negativen Magnetwiderstandes von Nickel bei Einlagerung von Wasserstoff spricht also dafür, daß in NiH_β alle d-artigen Zustände unter der Fermigrenze liegen und die Zustandsdichte an dieser wesentlich kleiner als bei Ni ist. Dem letzteren widerspricht der Befund von Wolf und Baranowski [26], die aus ihrem Meßergebnis auf eine Erhöhung der Zu-

standsdichte durch die Wasserstoffbeladung schlossen. In dieser Arbeit wird aber nicht berücksichtigt, daß im ferromagnetischen Nickel im wesentlichen nur die Elektronen einer Spinrichtung einen Beitrag zur spezifischen Wärme liefern - worauf zuerst Fletcher hingewiesen hat [68] - im nichtferromagnetischen NiH_β dagegen die von beiden. Man kann also nur die Zustandsdichten für eine Spinrichtung miteinander vergleichen, und dies ergibt, wie Abb. 23 zeigt, für die hier interessierenden $\downarrow$ -Elektronen eine Abnahme. Daß sie nicht so groß wie erwartet ist, kann an den Unvollkommenheiten der bei NiH_β besonders schwierigen Messung liegen; auch fehlt die Vergleichsmessung für Ni an der entgasten Probe.

5.4. Deutung der Größe des positiven Magnetwiderstandes von NiH_β

Der Vorteil, wegen des hohen Restwiderstandes von NiH_β das Nichtvorhandensein eines negativen Magnetwiderstandes zuverlässig nachweisen zu können, ist mit dem Nachteil verbunden, daß der positive sehr klein ausfällt und daher seine quantitative Auswertung unsicher ist. Sie soll daher nur Hinweise dafür ergeben, was von genaueren Untersuchungen (z.B. bei tieferen Temperaturen und höheren Feldern) zu erwarten ist. Insbesondere ist der Versuch einer Interpretation der Gleichheit von transversalem und longitudinalem Magnetwiderstand verfrüht, bevor dieses Ergebnis nicht für größere Werte der relativen Widerstandsänderung bestätigt worden ist.

Die durch Gl. (2.13) definierte Größe Q ist nach Gl. (2.14)

ein Maß für die Anisotropie der Streuung. Um sie zu berechnen, muß $\omega_c \bar{\tau}$ durch meßbare Größen ausgedrückt werden. Wenn es genügt, die Abweichung vom freien Elektronengas durch eine effektive Masse m^* zu beschreiben, so besteht zwischen der mittleren Relaxationszeit $\bar{\tau}$ und dem spezifischen Widerstand ϱ_0 der Zusammenhang:

$$\varrho_0 = \frac{m^*}{n e^2 \bar{\tau}} \quad (5.1)$$

n = Anzahl der Leitungselektronen pro Volumeneinheit, e = Elementarladung

Unter der Voraussetzung, daß die so definierte effektive Masse mit der aus Gl. (2.11) (Zyklotronmasse) identisch ist, gilt also:

$$\omega_c \bar{\tau} = \frac{B}{n e \varrho_0} \quad (5.2)$$

Eine bessere Näherung wird von Ziman angegeben [28]:

$$\omega_c \bar{\tau} = \tan \varphi \quad (5.3)$$

Darin ist φ bei transversalem Magnetfeld der Winkel zwischen dem Strom und der elektrischen Feldstärke, der sogenannte Hall-Winkel. Er ergibt sich nach Abb. 8 aus den Gln. (2.3):

$$\tan \varphi = \frac{E_y}{E_x} = \frac{\varrho_H}{\varrho_1} \approx \frac{\varrho_H}{\varrho_0}, \quad (5.4)$$

wobei nach Gl. (1.4) $\varrho_H = R_H B$ ist.

Entsprechend den Erwartungen über die Fermioberfläche von

NiH_β soll dessen Wert von Q mit dem von Cu verglichen werden. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle dargestellt. Darin wurden die Meßgrößen ϱ_0 , R_H und $\Delta\varrho/\varrho_0$ für Cu aus einer neueren Veröffentlichung [69] verwertet. Für die Elektronendichte n in Gl. (5.2) wurde in beiden Fällen 1 Elektron/Atom angenommen.

	nach Gl. (5.2)		nach Gl. (5.4)	
	$\omega_c \bar{\tau} / 10^{-3}$	Q	$\omega_c \bar{\tau} / 10^{-3}$	Q
NiH_β (77 K)	8,5	2,6	3,1	7,1
Cu (77 K...300 K)	83,6....9,0	1,3....1,1	62,6....6,1	1,8....1,6

Selbst wenn man einen maximalen Meßfehler von 30 % annimmt, ist nicht zu bezweifeln, daß das Q von NiH_β für beide Näherungen wesentlich größer als das von Cu ist. Daraus könnte man gemäß Gl. (2.14) auf eine stärkere Anisotropie der Fermioberfläche schließen, die allerdings dem rigid band model widersprechen würde. Vergleicht man die berechneten Bänder in den Abb. 20 und 22, so stellt man fest, daß die Einbuchtungen der Fermioberfläche bei K und die Ausbuchtungen bei X etwa gleich sind und nur der Durchmesser der Hälse bei L für NiH_β etwas größer ist.

Nun kann Gl. (2.14) auch dann ein großes Q liefern, wenn $\tau(\vec{k})$ unabhängig von der Gestalt der Fermioberfläche stark mit der Richtung von $\vec{k}$ variiert. Die Leitungselektronen werden an Phononen und Gitterfehlern gestreut. Die Anisotropie der Phononenstreuung ist bei der verwendeten Meß-

temperatur von 77 K bereits sehr klein geworden. Die Punktfehler - hier im wesentlichen Leerstellen des Wasserstoffuntergitters - haben kubische Symmetrie und werden daher keinen großen Beitrag liefern. Lediglich den zahlreichen Versetzungen, die durch den nur in einer Gitterrichtung verlaufenden Eindringvorgang des Wasserstoffs erzeugt werden, könnte eine anisotrope Streuung zugeschrieben werden. Es gibt aber einen viel gewichtigeren Grund, der den großen Unterschied zwischen NiH_β und Cu erklären kann. Die Vergleichbarkeit der beiden Q-Werte setzt nämlich die Gültigkeit der Kohlerschen Regel voraus. Diese gilt aber nur dann (s. 2.2), wenn in beiden Fällen zwar die Anzahl, nicht aber die Art der Streuzentren verschieden ist. Das letztere ist aber hier gegeben. In dem hochreinen, geglühten Kupfer von [69] überwiegt in dem herausgegriffenen Temperaturbereich die Phononenstreuung. Das hier untersuchte Nickelhydrid dürfte einen Wasserstoffgehalt von nicht mehr als 90 at % gehabt haben, es besitzt also bezogen auf ein ideales NiH-Gitter eine erhebliche Konzentration von Leerstellen auf den oktaedrischen Zwischengitterplätzen. Diese Art von Streuzentren gibt es im Kupfer sicher nicht. Ihr Beitrag zum Widerstand von NiH_β ist, wie aus dem hohen Restwiderstand folgt, bei 77 K von der gleichen Größenordnung wie der phononische. Nach einer von Clausecker [70] abgeleiteten Formel, aus der sich die galvanomagnetischen Konstanten bei Nichtgültigkeit der Kohlerschen Regel wegen des Vorliegens verschiedenartiger Streuzentren ergeben, ist der beobachtete große Unterschied in den Q-Werten durchaus zu erwarten. Aus ihr folgt auch, daß mit einem größeren

Wert für Q für NiH_{β} gegenüber Cu ein kleinerer der Hallkonstante R_H verbunden ist, der tatsächlich beobachtet wurde [31].

Um die Gültigkeit dieser Aussage zu prüfen, wäre es sinnvoll, in künftigen Untersuchungen den Restwiderstand, die Hallkonstante und den Magnetwiderstand von NiH_{β} mit verschiedener Leerstellenkonzentration, d.h. für einen zwischen 70 und 100 at % variierten Wasserstoffgehalt zu messen.

Die gezielte Gewinnung der homogenen Phase mit verschiedenem Atomzahlverhältnis in diesem Bereich ist noch Gegenstand von Untersuchungen. Insbesondere dürfte die z.Z. rasch fortschreitende Hochdrucktechnik hierfür neue Möglichkeiten eröffnen [71].

Quellenangaben

1. W.M. Mueller, J.P. Blackledge, G.G. Libowitz (Hrsg.):
Metal Hydrides (New York 1968)
2. B. Baranowski, M. Smialowski: Bull. Acad. Polon. Sci.,
Sér. sci. chim., géol. et géogr. 7 (1959), 663
3. H.J. Bauer, E.Schmidbauer: Z. Phys. 164 (1961), 367
4. A. Janko: Naturwissenschaften 10 (1960), 225
Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. 8 (1960), 131
5. H.J. Bauer, G. Berninger, G.J. Zimmermann:
Z. Naturf. 23a (1968), 2023
G.J. Zimmermann: Diplomarbeit (Univ. München 1968)
6. E.O. Wollan, J.W. Cable, W.C. Koehler: J. Phys. Chem.
Solids 24 (1963), 1141
7. E. Maierl: Zulassungsarbeit für das höhere Lehramt
(Univ. München 1965)
8. B. Baranowski, R. Wiśniewski: Bull. Acad. Polon. Sci.,
Sér. sci. chim. 14 (1966), 273
9. N.F. Mott: Proc. Phys. Soc. 47 (1935), 571
10. N.F. Mott: Proc. Roy. Soc. A 153 (1936), 699
11. N.F. Mott: Proc. Roy. Soc. A 156 (1936), 368
12. N.F. Mott, H. Jones: The Theory of the Properties of
Metals and Alloys (Oxford 1936)
13. A. Sommerfeld, H. Bethe in Handb. d. Physik XXIV, 2
(Berlin 1933)
14. W. Hume-Rothery, G.V. Raynor: The Structure of Metals
and Alloys (London 1962)
15. J.C. Slater: Phys. Rev. 49 (1936), 537
16. W.Gerlach, H. Bittel, S. Velayos: Ber. bayer. Akad.
Wiss., Math.-naturw. Abt. 1936
17. W.E. Williams: Phil. Mag. 9 (1905), 77
18. W. Gerlach, K. Schneiderhan: Ann. Physik 6 (1930), 772

19. M. Alder: Promotionsarbeit (Zürich 1916)
20. H. Danan, A. Herr, A.J.P. Meyer: J. appl. Phys. 39 (1968), 669
21. C.G. Robbins, H. Claus, P.A. Beck: Phys. Rev. Letters 22 (1969), 1307
22. H.J. Bauer: Z. Phys. 177 (1964), 1
23. A. Faessler, R. Schmid: Z. Phys. 190 (1966), 10
24. B.R. Coles: Proc. Phys. Soc. B 65 (1952), 221
25. B. Baranowski, T. Skośkiewicz: Acta Phys. Polon. 33 (1968), 349
26. G. Wolf, B. Baranowski: J. Phys. Chem. Solids 32 (1971), 1649
27. A.C. Stoner: Phil. Mag. 22 (1936), 81
28. J.M. Ziman: Electrons and Phonons (Oxford 1960)
29. W.A. Reed, E. Fawcett: J. appl. Phys. 35 (1964), 754
30. H. Ehrenreich, H.R. Philipp, R. Olechna: Phys. Rev. 131 (1963), 2469
31. H. Schmidbauer: Dissertation (München 1966)
32. H. Bross: Phys. kondens. Materie 3 (1965), 349
33. W. Thomson: Phil. Trans. 146 (1856), 736
34. J.-P. Jan in Solid State Physics, Bd. 5 (New York u. London 1957)
35. A. Seeger, E. Mann, K. Clausecker: phys. stat. sol. 24 (1967), 721
36. D. Langbein: Z. Phys. 172 (1963), 358
37. M. Kohler: Ann. Physik 32 (1938), 211
38. J.M. Lifshitz, Ja. Azbel, M.J. Kaganov: Zhur. Eksp. i Teoret. Fiz. 31 (1956), 63
39. W. Döring: Ann. Physik 32 (1938), 259
40. J. Smit: Physica 16 (1951), 612
41. G. Thomas, V.A. Marsocci, Ping-Kuo Lin: Physica 45 (1969), 407

42. W. Gerlach: Ann. Physik 8 (1931), 649
K. Schneiderhan: Ann. Physik 11 (1931), 385
E. Englert: Z. Phys. 74 (1932), 748
W. Gerlach: Phys. Z. 33 (1932), 953
43. R.M. Bozorth: Phys. Rev. 70 (1946), 923
44. E. Englert: Ann. Physik 14 (1932), 589
45. P. Weiss, R. Forrer: Ann. de Phys. 5 (1926), 153
46. F.C. Schwerer, J. Silcox: J. Phys. Chem. Solids 32 (1971), 199
47. Y. Matuyama: Sci. Repts. Tôhoku Imp. Univ., First Ser. 23 (1934), 537
48. J.A. Dreesen, J. Kreuzer: Bull. amer. phys. Soc. 10 (1965), 592
49. A. Hutter: Zulassungsarbeit für das höhere Lehramt (Univ. München 1974)
50. D. Jonitz, Sektion Physik der Univ. München, priv. Mitteilung
51. Die Messung des Restwiderstandsverhältnisses wurde von H. Baesecke, Sektion Physik der Univ. München, durchgeführt
52. H. Schmellenmeier in J. D'Ans, E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker (Berlin 1943), 1597
53. K.-A. Kohler, Dissertation (Univ. München 1975)
54. P.B. Visscher, L.M. Falicov: phys. stat. sol. (b) 54 (1972), 9
55. J. Friedel: J. Phys. F 3 (1973), 785
56. E. Lafon, C.C. Lin: Phys. Rev. 152 (1966), 579
57. J. Langlinsais, J. Callaway: Phys. Rev. B 5 (1972), 124
58. J. Callaway, C.S. Wang: Phys. Rev. B 7 (1973), 1096
59. J.C. Slater, T.M. Wilson, J.H. Wood: Phys. Rev. 179 (1969), 28
60. D.C. Tsui: Phys. Rev. 164 (1967), 669

61. G.A. Burdick: Phys. Rev. 129 (1963), 138
62. E.C. Snow, J.T. Waber, A.C. Switendick: J. appl. Phys. 37 (1966), 1342
63. B. Duhm: Z. Phys. 94 (1935), 434
64. A.C. Switendick: Ber. Bunsengesellschaft 76 (1972), 535
65. W. Hume-Rothery: Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements (New York u. London 1963), S. 83
66. R. Becker, W. Döring: Ferromagnetismus (Berlin 1939)
67. K.-A. Kohler: Diplomarbeit (Univ. München 1970)
68. G.C. Fletcher: Proc. Phys. Soc. 65 (1952), 192
69. W. Huppmann, F. Stangler: Acta Phys. Austr. 29 (1969), 222
70. K. Clausecker: phys. stat. sol. (b) 46 (1971), 151
71. B. Baranowski: Ber. Bunsengesellschaft 76 (1972), 714

An dieser Stelle möchte ich allen Kollegen danken, die durch ihre Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein Dank gilt insbesondere Herrn Dr. K. Reichelt (Kernforschungsanlage Jülich, Kristallabor), der die verwendeten einkristallinen Nickelfolien herstellte. Herrn Dr. N. Herzum und Herrn Dipl.-Phys. K.-A. Kohler verdanke ich wertvolle Anregungen zum Bau des Kryostaten, Herr Ing. Richter (Fa. Messerschmitt-Bölkow-Blohm) hat mir mit seiner reichen Erfahrung bei der Ausführung konstruktiver Details geholfen, und die Werkstatt der Sektion Physik führte die teilweise schwierige Fertigung durch.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Untersuchungen in dankenswerter Weise unterstützt.

Lebenslauf

Ich wurde am 2. Juni 1939 als Sohn des Universitätsdozenten für Tierphysiologie Dr. Max Becker und seiner Frau Magdalene, geb. Hausstetter, in Göttingen geboren.

Dort besuchte ich nach einem halben Jahr Privatunterricht ab Ostern 1946 drei Jahre lang die Albanischule. Der anschließende Besuch der Felix-Klein-Oberschule dauerte wegen des Umzugs meiner Familie nach Braunschweig nur ein Jahr. An der Gaußschule Braunschweig, in der ich mich ab der 7. Klasse dem lateinischen und ab der 9. Klasse dem mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig anschloß, konnte ich im Frühjahr 1958 meine Schulbildung mit dem Abitur beenden.

Das Studium der Physik begann ich im Sommersemester 1958 an der Universität Kiel. Nach dem Vordiplom wechselte ich nach München über, wo ich ab 1963 am Institut von Prof. Dr. A. Faessler unter der Betreuung von Dr. H.J. Bauer eine experimentelle Diplomarbeit über den Isotopeneffekt der Desorptionskinetik von Nickelhydrid anfertigte. Nach der Diplomhauptprüfung im Juli 1966 begann ich in der gleichen Arbeitsgruppe am Lehrstuhl Prof. Dr. J. Brandmüller die vorliegende Dissertation über den Magnetwiderstand derselben Metall-Wasserstoff-Verbindung. Daneben führte ich gemeinsam mit Dr. Bauer eine gründlich didaktische Reform des Anfängerpraktikums für Physiker durch.

Im August 1974 heiratete ich die Erzieherin Maria Holzinger aus Würzburg.

